

# **Synthese, Charakterisierung und thermoelektrische Eigenschaften ausgewählter Metallboride, Borcarbide und Carbaboride**

**Vom Fachbereich Chemie  
der Technischen Universität Darmstadt  
am Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie**

**zur Erlangung des akademischen Grades eines**

**Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)**

**genehmigte  
Dissertation**

**vorgelegt von  
M.Sc. Murat Gürsoy  
aus Aschaffenburg**

**Referentin: Prof. Dr. Barbara Albert  
Korreferent: Prof. Dr. Jörg J. Schneider  
Tag der Einreichung: 13. Mai 2015  
Tag der mündlichen Prüfung: 06. Juli 2015**

**Darmstadt 2015  
D17**



**TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT**



*Für meine Familie*

---

Diese Arbeit wurde im Zeitraum von Oktober 2011 bis Mai 2015 im Arbeitskreis von Frau Prof. Barbara Albert am Eduard-Zintl-Institut für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Universität Darmstadt durchgeführt.

Teile dieser Arbeit wurden bereits veröffentlicht oder wurden auf Fachtagungen vorgestellt:

### Publikationen

M. Gürsoy, M. Takeda und B. Albert, High-pressure densified solid solutions of alkaline earth hexaborides (Ca/Sr, Ca/Ba, Sr/Ba) for high-temperature thermoelectric application, *J. Solid State Chem.*, 221, 191-195, **2015**.

M. Gürsoy, S. Hempel, A. Reitz, K. Hofmann und B. Albert, Thermoelectric properties of *p*-type semiconducting NaB<sub>5</sub>C with Hexaboride-structure type, compared to layered MB<sub>2</sub>C<sub>2</sub> (*M* = La, Ce), *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 640(14), 2714-2716, **2014**.

### Sonstige

M. Gürsoy und B. Albert, High-temperature Thermoelectric Properties of EuB<sub>6</sub>, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 640(11), 2407, **2014**.

M. Gürsoy und B. Albert, Seebeck-Koeffizienten von Borcarbid-Metallborid-Kompositen, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 638, 1613, **2012**.

### Konferenzbeiträge

M. Gürsoy und B. Albert, *High-temperature Thermoelectric Properties of EuB<sub>6</sub>*, Poster, 17. Vortragstagung, Innovative Materialsynthesen, 15. - 17. September **2014**, Dresden, Deutschland.

M. Gürsoy und B. Albert, *High-temperature thermoelectric properties of europium hexaboride*, Poster, International Workshop on Advanced Materials, IWAM 2014, 23. - 25. Februar **2014**, Ras Al Khaimah, Vereinigte Arabische Emirate.

---

M. Gürsoy und B. Albert, *Synthese, Charakterisierung und thermoelektrische Eigenschaften von Hexaboriden*, Vortrag, Festkörperseminar, 30. Mai - 01. Juni **2013**, Hirschegg, Österreich.

M. Gürsoy, F. Stober, M. Möller, M. P. Nagu, D. Henge, G. Cordier und B. Albert, *Thermoelektrik - Direktumwandlung von Abwärme in nutzbare Energie*, Poster, 5. Darmstädter Energie-Konferenz, Komplexität der Energiewende, 28. Februar **2013**, Darmstadt, Deutschland. Auszeichnung: Posterpreis.

F. Stober, M. Gürsoy und B. Albert, *Thermoelectric properties of n- and p-type semiconducting boride composites*, Poster, MRS Fall Meeting & Exhibit, 25. - 30. November **2012**, Boston, Massachusetts, USA.

M. Gürsoy und B. Albert, *Seebeck-Koeffizienten von Borcarbid-Metallborid-Kompositen*, Poster, 16. Vortragstagung, Materialchemie für Energie- und Ressourcennutzung, 17. - 19. September **2012**, Darmstadt, Deutschland.

M. Gürsoy und B. Albert, *Thermoelectric properties of boron carbide based materials*, Poster, Summer School on Inorganic Materials for Energy Conversion and Storage, 19. August - 01. September **2012**, University of California, Santa Barbara, USA.

M. Gürsoy und B. Albert, *Seebeck-Koeffizienten von Borcarbid-Metallborid-Kompositen*, Poster, 16. Vortragstagung, Materialchemie für Energie- und Ressourcennutzung, 17. - 19. September **2012**, Darmstadt, Deutschland.

M. Gürsoy, F. Stober, M. Möller, M. P. Nagu, D. Henge, G. Cordier und B. Albert, *Thermoelektrik - Direktumwandlung von Abwärme in nutzbare Energie*, Poster, 4. Darmstädter Energie-Konferenz, Multidisziplinäre Perspektiven von Erneuerbaren Energien - Bewertung und Systemlösung, 01. März **2012**, Darmstadt, Deutschland.



---

## Danksagung

Ich danke Frau Prof. Dr. Barbara Albert für die äußerst interessante Aufgabenstellung, Ihre stets kompetente und freundliche Betreuung sowie Ihre Diskussions- und Hilfsbereitschaft während meiner Promotion,

Herrn Prof. Dr. Masatoshi Takeda und seiner gesamten Arbeitsgruppe von der Nagaoka University of Technology, Japan, für die hervorragende Betreuung während meines Forschungsaufenthaltes,

Frau Dr. Christina Birkel, Herrn Dr. Gerhard Cordier, Frau Dr. Kathrin Hofmann und Herrn Dr. Christian Litterscheid für Ihre interessanten Ideen, Hilfestellungen und fachlichen Diskussionen,

Sabine Hempel und Andreas Reitz für Ihre Einsatzbereitschaft während Ihrer Forschung,

Sebastian Beutel, Christin Hamm, Dennis Henge, Roland Hord, Rita Klemens, Matthias Möller und allen anderen Arbeitskollegen der Arbeitsgruppe für die sehr angenehme Zusammenarbeit und die vielen netten Unterhaltungen und Aktivitäten sowohl innerhalb als auch außerhalb des Labors.

Der größte Dank gebührt meiner Familie: meinen Eltern und meiner Schwester, die mir das Studium der Chemie ermöglicht haben und damit großen Beitrag zum Anfertigen dieser Arbeit geleistet haben. Vielen Dank für die Geduld und das Verständnis, welches Ihr mir gegenüber aufgebracht habt.

---

## Abstract

### Synthesis, characterization and thermoelectric properties of metal borides, boron carbides and carbaborides

This work reports on the solid state synthesis and structural and thermoelectrical characterization of hexaborides ( $\text{CaB}_6$ ,  $\text{SrB}_6$ ,  $\text{BaB}_6$ ,  $\text{EuB}_6$ ), diboride dicarbides ( $\text{CeB}_2\text{C}_2$ ,  $\text{LaB}_2\text{C}_2$ ), a carbaboride ( $\text{NaB}_5\text{C}$ ) and composites of boron carbide. The characterization was performed by X-ray diffraction methods and Rietveld refinements based on structure models from literature. Most of the compounds were densified by spark plasma sintering at 100 MPa. As high-temperature thermoelectric properties the Seebeck coefficients, electrical conductivities, thermal diffusivities and heat capacities were measured between room temperature and 1073 K.  $ZT$  values as high as 0.5 at 1273 K were obtained for  $n$ -type conducting  $\text{EuB}_6$ . High-temperature X-ray diffraction also confirmed its thermal stability. The solid solutions  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{B}_6$ ,  $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{B}_6$  and  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{B}_6$  ( $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$ ) are also  $n$ -type but did not show better  $ZT$  values for the ternary compounds compared to the binaries, but for  $\text{CaB}_6$  the values of the figure of merit (*ca.* 0.3 at 1073 K) were significantly increased (*ca.* 50 %) compared to earlier investigations which is attributed to the densification process.

Sodium carbaboride,  $\text{NaB}_5\text{C}$ , was found to be the first  $p$ -type thermoelectric material that crystallizes with the hexaboride-structure type. Seebeck coefficients of *ca.*  $80 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$  were obtained.

Cerium diboride dicarbide,  $\text{CeB}_2\text{C}_2$ , and lanthanum diboride dicarbide,  $\text{LaB}_2\text{C}_2$ , are metallic. Both compounds were used as model compounds to develop compacting strategies for such layered borides. Densities obtained at 50 MPa were determined to be higher than 90 %.

A new synthesis route using single source precursors that contain boron and carbon was developed to open the access to new metal-doped boron carbides. It was possible to obtain boron carbide, but metal-doping could not be detected. Furthermore boron carbide/metal boride-composites were investigated concerning their high-temperature thermoelectric properties up to 1073 K. In some cases selected thermoelectric properties were optimized compared to boron carbide (example: Seebeck coefficients of *ca.*  $240 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$  for a boron carbide/titanium diboride-composite), but such systems still remain to be optimized concerning their homogeneity and overall thermoelectric performance.

---

## Inhaltsverzeichnis

1.....Einleitung	1
2.....Theoretischer Teil	4
2.1. Der Begriff Thermoelektrizität	4
2.2. Der Seebeck-Effekt	4
2.3. Der Peltier-Effekt	9
2.4. Der Thomson-Effekt	11
2.5. Zusammenhang zwischen Seebeck-, Peltier- und Thomson-Effekt: Die Thomson-Relationen	12
2.6. Weitere wichtige physikalische Größen für die Thermoelektrik	12
2.6.1. Wärmeleitfähigkeit	18
2.6.2. Temperaturleitfähigkeit	21
2.6.3. Spezifische Wärme	21
2.6.4. Dichte	24
2.7. Der thermoelektrische Gütewert $ZT$	25
2.8. Ansätze zur Verbesserung der thermoelektrischen Eigenschaften	27
2.9. Jonker-Darstellung	29
2.10. Thermoelektrischer Generator	30
2.11. Thermoelektrischer Wirkungsgrad	32
3.....Präparative Methoden	35
3.1. Allgemeines	35
3.2. Schutzgasanlage	35
3.3. Handschuhkasten / „Glove Box“	37
3.4. Hochfrequenz-Induktionsofen	38
3.4.1. Grundlagen der induktiven Erwärmung	38
3.4.2. Apparativer Aufbau	40
3.5. Lichtbogenofen	44
3.6. Spark Plasma Sintering	48
4.....Charakterisierungsmethoden	53
4.1. Kernresonanzspektroskopie	53
4.1.1. Physikalische Grundlagen	53
4.1.2. $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie und Probenpräparation	55
4.2. Röntgenbeugung	55
4.2.1. Erzeugung von Röntgenstrahlung	55
4.2.2. Prinzip	57
4.2.3. Pulverdiffraktometrie	59
4.2.4. Hochtemperatur-Pulverdiffraktometrie	61
4.2.5. Auswertung erhaltener Pulverdiffraktogramme	61
4.2.6. Rietveld-Verfeinerung	62
4.3. Abbildende Methoden	64
4.3.1. Rasterelektronenmikroskopie	64
4.3.2. Digitalmikroskopie	66
4.4. Messung der thermoelektrischen Eigenschaften	66

4.4.1.	Messung des Seebeck-Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit	66
4.4.2.	Laserflash-Methoden: Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit	71
4.5.	Dynamische Differenzkalorimetrie	75
4.6.	Bestimmung der Dichte	77
5.....	<b>Spezieller Teil</b>	79
5.1.	Thermoelektrik: Stand der Literatur	79
5.2.	Borcarbid als thermoelektrisches Material: Stand der Literatur	85
5.3.	Struktur von Borcarbid	89
5.4.	Molekülchemische Methoden zur Synthese von Borcarbid	90
5.4.1.	Stand der Literatur	90
5.4.2.	Multicage-Synthese von 6,6'-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -(B <sub>10</sub> H <sub>13</sub> ) <sub>2</sub>	90
5.4.3.	Reaktionsmechanismus: Hydroborierung	92
5.4.4.	<sup>11</sup> B-NMR-Spektrum von 6,6'-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -(B <sub>10</sub> H <sub>13</sub> ) <sub>2</sub>	93
5.4.5.	Pyrolyse von 6,6'-(CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> -(B <sub>10</sub> H <sub>13</sub> ) <sub>2</sub>	95
5.4.6.	Synthese von (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -Si-(6-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -B <sub>10</sub> H <sub>13</sub> ) <sub>2</sub>	98
5.4.7.	<sup>11</sup> B-NMR-Spektrum von (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -Si-(6-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -B <sub>10</sub> H <sub>13</sub> ) <sub>2</sub>	99
5.4.8.	Pyrolyse von (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -Si-(6-(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> -B <sub>10</sub> H <sub>13</sub> ) <sub>2</sub>	100
5.5.	Borcarbid-Metallborid-Komposite	101
5.5.1.	Zielsetzung	101
5.5.2.	Synthese und Charakterisierung von Borcarbid-Metallborid-Kompositen durch druckloses Sintern	102
5.5.3.	Thermoelektrische Charakterisierung der drucklos gesinterten Komposite	108
5.5.4.	Verdichtung von Borcarbid-Metallborid-Kompositen mittels Spark Plasma Sintering	111
5.5.5.	Bestimmung der thermoelektrischen Eigenschaften von reinem Borcarbid als Referenz	114
5.5.6.	Bestimmung der thermoelektrischen Eigenschaften von Borcarbid-Lanthanhexaborid-Kompositen	117
5.5.7.	Bestimmung der thermoelektrischen Eigenschaften von Borcarbid-Calciumhexaborid-Kompositen	120
5.5.8.	Bestimmung der thermoelektrischen Eigenschaften von Borcarbid-Hafniumdiborid-Kompositen	122
5.5.9.	Zusammenfassung	124
5.6.	Metallboridcarbide der Zusammensetzung MB <sub>2</sub> C <sub>2</sub> (mit M = Ca, Ce, La)	126
5.6.1.	Stand der Literatur	126
5.6.2.	Strukturen der verschiedenen Metallboridcarbide	127
5.6.3.	Hochtemperatur-Synthese von CeB <sub>2</sub> C <sub>2</sub> und LaB <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	130
5.6.4.	Charakterisierung von CeB <sub>2</sub> C <sub>2</sub> und LaB <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	132
5.6.5.	Thermoelektrische Charakterisierung von CeB <sub>2</sub> C <sub>2</sub> und LaB <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	133
5.6.6.	Hochtemperatur-Synthese von CaB <sub>2</sub> C <sub>2</sub>	136
5.7.	Natriumcarbaborid	139
5.7.1.	Struktur von Natriumcarbaborid NaB <sub>5</sub> C	139
5.7.2.	Synthese von NaB <sub>5</sub> C	141
5.7.3.	Charakterisierung von NaB <sub>5</sub> C	143
5.7.4.	Thermoelektrische Charakterisierung von NaB <sub>5</sub> C	145
5.8.	Erdalkalimetallhexaboride MB <sub>6</sub> (M = Ca, Sr, Ba)	148

5.8.1.	Stand der Literatur: Thermoelektrik der Hexaboride	148
5.8.2.	Hochtemperatur-Synthese der Erdalkalimetallhexaboride	150
5.8.3.	Charakterisierung der binären und ternären Erdalkalimetallhexaboride	153
5.8.4.	Bestimmung der thermoelektrischen Eigenschaften	163
5.8.5.	Bestimmung der Seebeck-Koeffizienten und elektrischen Leitfähigkeiten	164
5.8.6.	Jonker-Darstellung	168
5.8.7.	Messung der Temperaturleitfähigkeit	169
5.8.8.	Bestimmung der spezifischen Wärme	170
5.8.9.	Berechnung der Wärmeleitfähigkeit	172
5.8.10.	Thermoelektrische Gütwerte	174
5.9.	Europiumhexaborid $\text{EuB}_6$	177
5.9.1.	Struktur von Europiumhexaborid	177
5.9.2.	Stand der Literatur	177
5.9.3.	Syntheserouten für die Herstellung von Europiumhexaborid	179
5.9.4.	Charakterisierung von $\text{EuB}_6$	181
5.9.5.	Thermoelektrische Eigenschaften von $\text{EuB}_6$	187
5.9.6.	Mischkristalle von $\text{EuB}_6$	193
6.....	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	197
7.....	<b>Abbildungs- und Tabellenverzeichnis</b>	200
8.....	<b>Literaturverzeichnis</b>	205

---

## 1. Einleitung

---

Die Nachfrage nach umweltschonenden Verfahren zur Energie-Gewinnung ist in unserer Gesellschaft allgegenwärtig. Die Atomenergie-Politik vieler Länder ist ein Beispiel, bei welchem wir uns permanent mit ihr auseinandersetzen müssen. Als Folge dieser Diskussionen rücken Aspekte wie die Verknappung von fossilen Rohstoffen, der Klimaschutz, Energie-Effizienz, sowie die CO<sub>2</sub>-Reduktion in das Zentrum von Lösungsstrategien zur nachhaltigeren Energie-Nutzung. Es ist von höchster Wichtigkeit, in erneuerbare Energien zu investieren, da Europa sonst vor einer großen Importabhängigkeit für Energieträger steht [1]. Die Energie-Erzeugung aus fossilen Rohstoffen kann nur in begrenztem Maße durch erneuerbare Energien, wie die Solarenergie oder die Windkraft, ergänzt werden [2].

Die Thermoelektrik kann ein zusätzliches Werkzeug sein, um die erneuerbaren Energien einen Schritt weiter nach vorne zu bringen. Die Hauptaufgabe von thermoelektrischen Materialien besteht darin, auf Grundlage des Seebeck-Effektes aus einer Wärmedifferenz einen elektrischen Strom zu generieren. Es liegen Ansätze vor, bei denen mit Hilfe von Thermoelektrika Sonnenwärme direkt genutzt werden soll. Außerdem kann die Abwärme bestehender Prozesse durch thermoelektrische Generatoren zur passiven Energie-Erzeugung genutzt werden [3]. Aus diesen Gründen ist es nicht verwerflich, die Thermoelektrik als "grüne Energie" zu bezeichnen, da sie das Potential besitzt, Energie ohne jegliche Abgas-Entwicklung umzuwandeln [4]. Im Mittelpunkt steht dabei, wie in vielen Bereichen der Energie-Erzeugung, der Wirkungsgrad. Thermoelektrika können keine klassischen Kraft-Wärme-Kopplungsprozesse ersetzen, jedoch können sie, analog zur Solarenergie und Windkraft, einen Beitrag zu den erneuerbaren Energien leisten.

Thermoelektrische Generatoren besitzen viele Vorteile [5], die ihren Einsatz in technischen Applikationen erleichtern. Zum einen können thermoelektrische Einheiten modular aufgebaut werden, weshalb auch sehr kleine Einheiten konzipiert werden können. Zum anderen sind sie fast vollständig wartungsfrei, da sie keine bewegten Bauteile besitzen. Ein weiterer großer Vorteil ist, dass diese Art von Generatoren annähernd geräuschfrei arbeitet, was ihre Anwendung im Komfortbereich fördert.

Zur Entwicklung von thermoelektrischen Materialien müssen die physikalischen Größen betrachtet werden, die ausschlaggebend für Thermoelektrika sind: der Seebeck-Koeffizient, die elektrische Leitfähigkeit sowie die Wärmeleitfähigkeit. Der Seebeck-Koeffizient beschreibt das Vermögen, Wärme in elektrischen Strom umzuwandeln. Gute thermoelektrische

---

Materialien sollten einen möglichst hohen Seebeck-Koeffizienten haben. Gleichzeitig muss das Material in der Lage sein, den erzeugten Strom zügig zu transportieren. Auch eine hohe elektrische Leitfähigkeit ist eine gewünschte Eigenschaft von Thermoelektrika. Da die Ladungsübertragung nur dann stattfinden kann, wenn eine Wärmedifferenz vorliegt, sollten thermoelektrisch aktive Substanzen möglichst niedrige Wärmeleitfähigkeiten aufweisen, da nur so der Temperaturgradient aufrechterhalten werden kann.

Der thermoelektrische Gütewert  $ZT$  erlaubt es, thermoelektrische Materialien anhand ihrer Leistungsfähigkeit zu vergleichen. Dieser Gütewert ist eine dimensionslose Kennzahl und ergibt für ein sehr gut arbeitendes thermoelektrisches Material einen Wert um eins. Zu beachten ist dabei, dass die  $ZT$ -Werte meist nur in einem bestimmten Temperaturbereich zufriedenstellend sind. Aus diesem Grund sind in den vergangenen Jahren sehr viele unterschiedliche chemische Substanzklassen im Hinblick auf ihre thermoelektrische Leistung in bestimmten Temperaturbereichen untersucht worden.

Für die industrielle Anwendung von thermoelektrischen Materialien müssen diese, neben den bereits erwähnten physikalischen Eigenschaften, weitere Anforderungen erfüllen. Einerseits müssen die Ausgangsstoffe für die Materialien mit einer potentiellen Anwendung in ausreichender Menge verfügbar sein, da nur so eine Kommerzialisierung möglich ist. Andererseits muss auf die Wirtschaftlichkeit ein besonderes Augenmerk geworfen werden. Weitere Aspekte wie die Lebensdauer oder die Toxizität sind wichtige Auswahlkriterien. Eng mit der Lebensdauer von thermoelektrischen Materialien korreliert ist das Recycling solcher meist hochkomplex aufgebauter Materialien. In den letzten Jahren wurde das Recycling immer stärker in den Fokus von wirtschaftlich arbeitenden Unternehmen gerückt, da beispielsweise eine Vielzahl der Seltenerdmetalle aus politischen Gründen in Zukunft kaum verfügbar sein könnten.

Im Rahmen dieser Arbeit sollen Thermoelektrika, die das Element Bor erhalten, näher untersucht werden. Bor ist in großen Mengen verfügbar, günstig und leicht. Außerdem zeigt es eine sehr hohe Hitzebeständigkeit und ist mechanisch äußerst stabil. Dies sind ideale Voraussetzungen, um die Entwicklung von Bor-haltigen Thermoelektrika voranzutreiben. Dazu werden im Rahmen dieser Arbeit Borcarbid  $B_{13}C_2$ , Metallboridcarbide der Zusammensetzung  $MB_2C_2$  ( $M = Ca, Ce, La$ ), Carbaboride, wie  $NaB_5C$ , und Hexaboride,  $MB_6$  ( $M = Ca, Sr, Ba, Eu$ ) untersucht. Es werden detailliert die Hochtemperatur-Synthesen phasenreiner Substanzen und Komposite sowie deren Charakterisierung mittels

---

Röntgenpulverdiffraktometrie und Rietveld-Methoden beschrieben. Ein wesentlicher Aspekt im Hinblick auf die hergestellten Materialien ist die Entwicklung von geeigneten Verdichtungsstrategien mit Hilfe der Spark Plasma Sintering-Technologie. Mit dieser ist es möglich, hochverdichtete Proben, von beispielsweise Refraktärmaterialien wie Europiumhexaborid, zu erlangen. An diesen kompaktierten Proben werden die Messungen zur Bestimmung der Seebeck-Koeffizienten, spezifischen elektrischen Widerstände, Temperaturleitfähigkeiten, spezifischen Wärmen und Dichten durchgeführt. Aus diesen Größen lässt sich der thermoelektrische Gütewert  $ZT$  berechnen und mit Literaturdaten vergleichen. Borcarbid und Boride sind aufgrund ihrer hohen Schmelzpunkte (über 2000 °C) und ihrer chemischen Stabilität aussichtsreiche Kandidaten für mögliche Hochtemperatur-Anwendungen in der Thermoelektrik. Im Rahmen dieser Arbeit wird gezeigt, dass keines der untersuchten Systeme bis zu Temperaturen von 1000 °C sein Maximum im Hinblick auf die thermoelektrische Leistung erreicht. Außerdem wird eine Vielzahl von Systemen erstmals bis in den Hochtemperaturbereich charakterisiert.



---

## 2. Theoretischer Teil

---

### 2.1. Der Begriff Thermoelektrizität

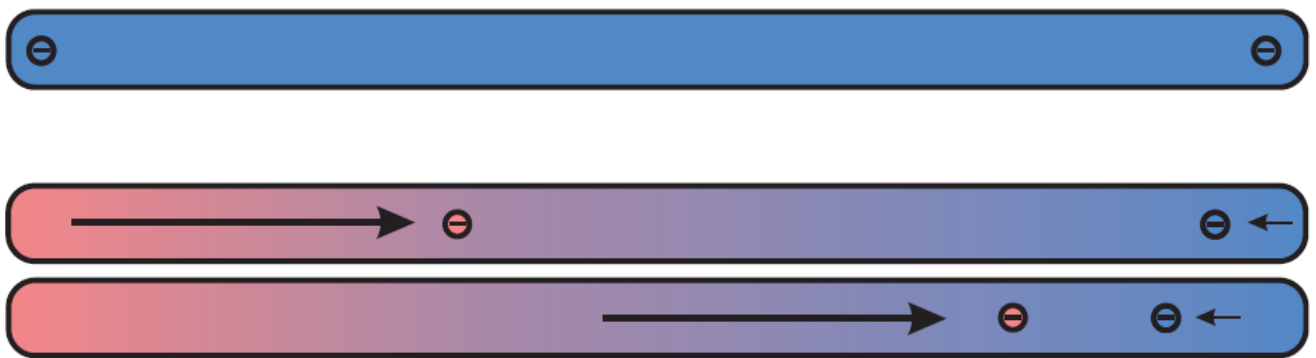
Der Begriff „Thermoelektrizität“ vereint zwei Felder der klassischen Physik. Zum einen umfasst dieser Begriff die Temperatur, welche eine der wichtigsten Größen in der Thermodynamik darstellt. Zum anderen enthält er die Elektrizität, deren Ursache in ruhenden und bewegten Ladungen liegt. Die Thermoelektrizität beschreibt nun die gegenseitige Wechselwirkung zwischen der entstehenden Wärme und der Elektrizität und deren Umwandlung ineinander. Dabei können zwei grundlegende Mechanismen voneinander differenziert werden. Der erste beschreibt, dass eine Temperaturdifferenz eine elektrische Spannung generiert. Jedoch kann auch das Anlegen einer elektrischen Spannung eine Temperaturdifferenz erzeugen. Diese beiden physikalischen Phänomene können durch drei Effekte beschrieben werden, die im Weiteren näher betrachtet werden: der SEEBECK-, PELTIER- und THOMSON-Effekt.

### 2.2. Der Seebeck-Effekt

Bereits 1821 entdeckte der deutsch-baltische Physiker Thomas Johann SEEBECK zufällig den nach ihm benannten Effekt. Dabei machte er die Beobachtung, dass nach dem Anlegen eines Temperaturgradienten an die Verbindungsstellen eines Stromkreises, welcher aus zwei unterschiedlichen Metallstangen bestand, eine elektrische Spannung abgegriffen werden konnte. Der damit entstandene elektrische Strom floss in dem aus den Metallstangen gebildeten Stromkreis und konnte mittels einer Kompassnadel nachgewiesen werden, da jedes elektrische Feld ein Magnetfeld hervorruft, welches einen magnetischen Körper beeinflusst. Aus dieser Beobachtung heraus entwickelte Thomas Johann Seebeck das erste Thermoelement [6].

Wie bei jeder physikalisch entstehenden Spannung werden auch beim Seebeck-Effekt Thermodiffusionsströme als Ausgangspunkt betrachtet. Um diese verstehen zu können, muss ein elektrischer Leiter in der einfachsten Annahme als ein Teilchenmodell verstanden werden, bei der positiv geladene Atomrümpfe ein Gitter aufbauen und negativ geladene Elektronen das Gegenstück dazu bilden. In seinem Grundzustand besitzt ein elektrischer Leiter, der an jeder Stelle dieselbe Temperatur aufweist, für jedes Elektron, welches an der elektrischen Ladungsübertragung beteiligt ist, die gleiche mittlere Fortbewegungsgeschwindigkeit.

Wird der elektrische Leiter nun jedoch aus seinem Grundzustand gebracht, wie etwa durch Variation der Temperatur an einem Ende des Leiters, ändert sich die mittlere freie Geschwindigkeit einiger Elektronen. Die Leitungselektronen, welche sich an der warmen Seite des Leiters befinden und von dort zur kalten Seite des Leiters fließen, besitzen eine höhere mittlere Energie und somit Geschwindigkeit als die Elektronen, die sich an der kalten Seite des elektrischen Leiters befinden. Somit kommt es innerhalb des Leiters zu einer ungleichen Verteilung der Ladungsträger. Abbildung 1 verdeutlicht diesen Sachverhalt. Die damit entstehende Spannung  $U_{Seebeck}$  wird als Seebeck-Spannung bezeichnet.



**Abbildung 1:** Thermodiffusionsströme in einem elektrischen Leiter: Grundzustand (oben), Anlegen eines Temperaturgradienten (unten) [7].

Der so genannte Seebeck-Koeffizient beschreibt dabei nur die Änderung der Seebeck-Spannung mit der Temperatur. Diese Beziehung ist nachfolgend beschrieben. Dabei ist besonders darauf zu achten, dass der Seebeck-Koeffizient eine temperatur- und materialspezifische Größe ist.

$$\alpha = \frac{dU_{Seebeck}}{dT} \quad (1)$$

Um die Seebeck-Spannung zu bestimmen, die sich zwischen der heißen und der kalten Seite des elektrischen Leiters aufbaut, muss demnach folgende Beziehung verwendet werden:

$$\Delta U_{Seebeck} = \int_{T_K}^{T_W} \alpha dT \quad (2)$$

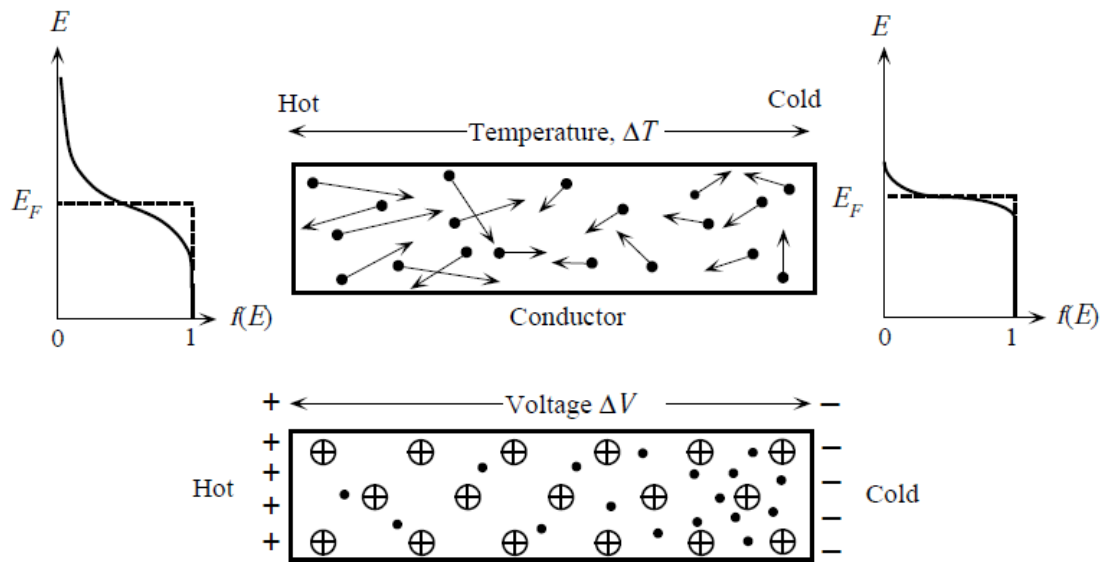
mit	$\alpha$	=	Seebeck-Koeffizient / $\mu V \cdot K^{-1}$
	$U_{Seebeck}$	=	Seebeck-Spannung / $\mu V$

$T_W$	=	Temperatur an warmer Seite des Leiters / K
$T_K$	=	Temperatur an kalter Seite des Leiters / K
$T$	=	Temperatur / K

Die bereits weiter oben erwähnte mittlere Energie eines zur Leitung beitragenden Elektrons ist in Gleichung (3) zu finden. Die Elektronen besitzen an der warmen Seite des Leiters eine höhere Energie, als die Elektronen an der kalten Seite.

$$E_{\phi}(T) = \frac{3}{5} \cdot E_{F,0} \cdot \left[ 1 + \frac{5\pi^2}{12} \cdot \left( \frac{k_B T}{E_{F,0}} \right)^2 \right] \quad (3)$$

mit	$E_{\phi}(T)$	=	temperaturabhängige mittlere Energie eines Elektrons / J
	$E_{F,0}$	=	FERMI-Energie bei 0 K / J
	$k_B$	=	BOLTZMANN-Konstante
	$T$	=	Temperatur / K



**Abbildung 2:** Seebeck-Effekt: Potentialaufbau entlang eines elektrischen Leiters als Folge eines Temperaturgradienten [8].

Abbildung 2 verdeutlicht einen elektrischen Leiter, in dessen Innerem sich als Folge eines angelegten Temperaturgradienten eine Potentialdifferenz aufbaut. Gleichzeitig ist zu erkennen, dass die mittlere Energie eines Elektrons, welches einen Beitrag zur Leitung liefert,

auf der warmen Seite höher ist als auf der kalten Seite des Leiters. Die energiereicheren Elektronen wandern so lange von der warmen Seite zur kalten, bis eine Potentialdifferenz aufgebaut ist. Diese entstehende Potentialdifferenz wirkt weiteren Diffusionsprozessen entgegen.

Wird nun ein infinitesimal kleiner Ausschnitt des elektrischen Leiters betrachtet, in welchem sich das Elektron bewegt (vgl. Abbildung 3), so lässt sich dieser als eine kleine Länge  $\delta x$  beschreiben, welche einem Temperaturgradienten  $\delta T$  unterliegt. Wandert nun das Elektron von der warmen zur kalten Seite des Leiters, muss es die Potentialdifferenz überwinden. Dabei verrichtet es Arbeit, welche mit dem Term  $-e\delta V$  dargestellt werden kann (mit  $e$  als Elementarladung). Als Folge sinkt die mittlere Energie des Elektrons, welches von der Warm- zur Kaltseite diffundiert. Dies ist in Gleichung (4) verdeutlicht.

$$-e\delta V = E_{\phi}(T + \delta T) - E_{\phi}(T) \quad (4)$$

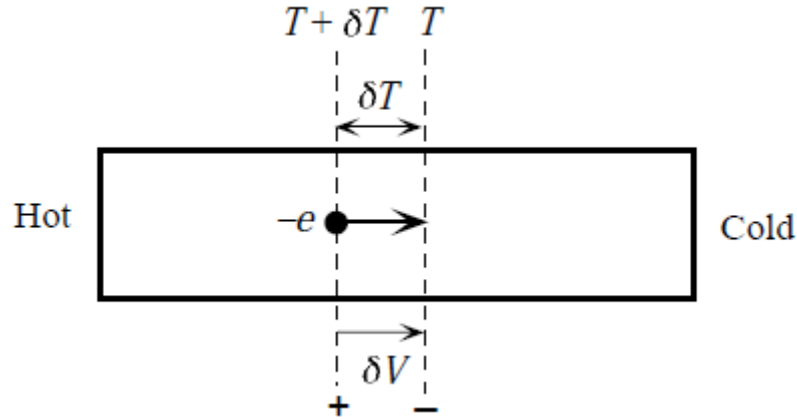
Ersetzt man nun die mittlere Energie mit dem Ausdruck aus Gleichung (3), erweitert gleichzeitig um den Term  $(T + \delta T)$  und vernachlässigt die quadratische Abhängigkeit der Temperatur  $\delta T^2$ , erhält man:

$$-e\delta V \approx \frac{\pi^2 k_B^2 T \delta T}{2E_{F,0}} \quad (5)$$

Nach geeigneter Umformung und der Definition des Seebeck-Koeffizienten (Gleichung 1) kann man in guter Näherung für diesen den Term

$$\alpha \approx -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{2eE_{F,0}} \quad (6)$$

verwenden. Für einige Metalle trifft diese Näherung sehr gut zu, wie Tabelle 1 deutlich zeigt [8]. Jedoch wird bei dieser Näherung die einfache Annahme getroffen, dass sich die Elektronen frei im metallischen Leiter bewegen können, ohne dass sie Behinderungen ausgesetzt sind.



**Abbildung 3:** Infinitesimal kleiner Ausschnitt der Elektronenbewegung von der Warm- zur Kaltseite eines metallischen Leiters [8].

**Tabelle 1:** Seebeck-Koeffizienten von ausgewählten Metallen [8].

Metall	$\alpha$ bei 0 °C / $\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$	$\alpha$ bei 27 °C / $\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$	$E_F$ / eV	$x$
Na		-5,00	3,10	2,20
K		-12,50	2,00	3,80
Al	-1,60	-1,80	11,60	2,78
Mg	-1,30		7,10	1,38
Pb	-1,15	-1,30		
Pd	-9,00	-9,99		
Pt	-4,45	-5,28		
Mo	+4,71	+5,57		
Li	+14,00		4,70	-9,70
Cu	+1,70	+1,84	7,0	-1,79
Ag	+1,38	+1,51	5,50	-1,14
Au	+1,79	+1,94	5,50	-1,48

Werden nun die Gitterschwingungen und die Wechselwirkungen zwischen den zur Leitung beitragenden Elektronen und den positiv geladenen Metallionen berücksichtigt, kommt es zur Streuung der Elektronen („scattering“). Das Konzept zur Beschreibung, welches von MOTT und JONES entwickelt wurde, verändert den Term in Gleichung 6 und kann dann wie folgt ausgedrückt werden [8]:

$$\alpha \approx -\frac{\pi^2 k_B^2 T}{3e E_{F,0}} \cdot x \quad (7)$$

Bei der Größe  $x$  handelt es sich um eine numerische, nicht-empirische und materialspezifische Konstante, welche die Abhängigkeit der Energie von bestimmten Ladungstransportprozessen beschreibt. In Tabelle 1 sind einige Werte dieser Konstante angegeben. Jedoch stößt auch diese Näherung an ihre Grenzen. Für manche Metalle, wie beispielsweise die Übergangsmetalle, gilt diese Näherung nicht, da Elektronen von einem Leitungsband in ein anderes Band gestreut werden können. Diesen Sachverhalt kann die Näherung nach MOTT und JONES nicht erklären.

### 2.3. Der Peltier-Effekt

Der Peltier-Effekt wurde 1834, also 13 Jahre nach der Entdeckung des Seebeck-Effektes, durch den französischen Physiker Jean Charles Athanase PELTIER erstmals nachgewiesen und nach ihm benannt. Im Gegensatz zum Seebeck-Effekt wird beim Peltier-Effekt eine elektrische Spannung angelegt, welche dann eine Variation des Wärmeflusses mit sich bringt. Tatsächlich ist es so, dass Peltier und Seebeck-Effekt in einem stromdurchflossenen Thermopaar stets gemeinsam auftreten. Da jedoch der Nachweis des Peltier-Effektes in einem Thermopaar, welches metallisch aufgebaut ist, äußerst schwierig ist, wurde er erst später entdeckt. Physikalisch gesehen lässt sich der Effekt dadurch erklären, dass ein elektrischer Strom  $I$ , der in einem Thermopaar, welches aus zwei unterschiedlichen Materialien besteht, fließt, an den Übergangsstellen von Material 1 zu Material 2 einen Wärmefluss  $\dot{Q}$  erzeugt. Dieser Sachverhalt ist in Gleichung 8 mathematisch formuliert.

$$\dot{Q} = \frac{dQ}{dt} = \Pi_{1,2} \cdot I = (\Pi_1 - \Pi_2) \cdot I \quad (8)$$

mit	$\dot{Q}$	=	Wärmefluss / $J \cdot s^{-1}$
	$\Pi_1$	=	Peltier-Koeffizient Material 1 / V
	$\Pi_2$	=	Peltier-Koeffizient Material 2 / V
	$I$	=	elektrische Strom bzw. Stromdichte / A

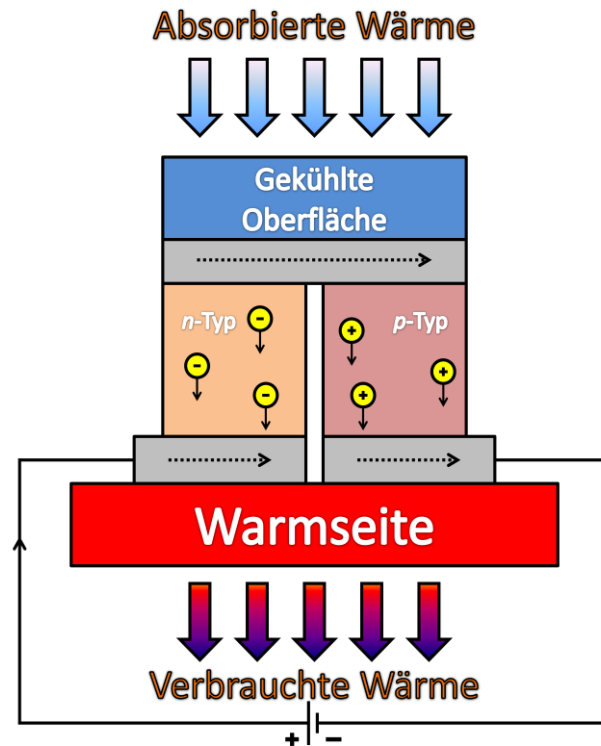
Dabei ist zu erwähnen, dass der Wärmefluss, wie im ersten Teil von Gleichung 8 gezeigt, die Änderung der Wärme in einem bestimmten Zeitintervall beschreibt. Die Peltier-Koeffizienten  $\Pi_1$  und  $\Pi_2$  sind materialspezifische Konstanten, die auch von der Temperatur abhängen. Betrachtet man Gleichung 8 etwas genauer, wird die Bedeutung des elektrischen Stromes  $I$

---

deutlich. In Abhängigkeit vom Vorzeichen des elektrischen Stromes wird auch der Wärmefluss positiv oder negativ. Dies ist gleichbedeutend damit, dass im System Wärme freigegeben oder Wärme entzogen werden kann. In der Realität geschieht in einem Thermopaar, welches aus zwei verschiedenen Materialien aufgebaut ist, beides, da sich das eine Material erwärmt, während das andere sich abkühlt.

Der Peltier-Effekt kann analog dem Seebeck-Effekt über Thermodiffusionsströme erklärt werden. Die im elektrischen Leiter zur Leitung beitragenden Elektronen transportieren neben ihrer negativen Ladung Energie (vgl. Abschnitt 2.2). Elektronen im Leitungsband, die für das Auftreten eines elektrischen Stroms verantwortlich sind, haben in der Regel höhere Energien als andere Elektronen. Geht nun ein Elektron von Material Eins über auf Material Zwei, ändert sich automatisch auch dessen Energie. Die Energie, die hier auf- bzw. abgegeben wird, äußert sich an der Kontaktstelle der Materialien als Wärmeaufnahme bzw. Wärmeabgabe. Diese Energie, welche durch die Elektronen transportiert wird, entspricht dann dem Peltier-Koeffizienten.

Anwendung findet dieser Effekt im so genannten Peltier-Element, welches in Abbildung 4 schematisch abgebildet ist. Dieses erzeugt beim Anlegen einer elektrischen Spannung eine Temperaturdifferenz. Häufig finden diese Elemente als Kühlbauteile Anwendung wie beispielsweise in Kühlboxen oder zum Kühlen von CCD-Chips („*charge-coupled device*“) in digitalen Kameras. Daher werden Peltier-Elemente oft auch als Peltier-Kühler oder kurz TECs bezeichnet („*thermoelectric cooler*“).



**Abbildung 4:** schematische Darstellung eines Peltier-Elements mit n- und p-Typ-Halbleitern (eigene Arbeit, erstellt mit [9]).

## 2.4. Der Thomson-Effekt

Der dritte thermoelektrische Effekt, der hier kurz angesprochen werden soll, ist der so genannte Thomson-Effekt, welcher nach dem britischen Physiker William THOMSON benannt wurde. Dieser Effekt beschreibt die Änderung des Wärmetransportes innerhalb eines elektrischen Leiters, welcher einem Temperaturgradienten ausgesetzt ist. Ein elektrischer Leiter transportiert stets in Abhängigkeit seiner Wärmeleitfähigkeit Wärme. Unterliegt nun dieser Leiter einem Temperaturgradienten, wird mehr oder weniger Wärme transportiert, als dies ohne den Gradienten der Fall wäre. Auch dieser Effekt ist nur sehr schwer nachweisbar, da die Erwärmung des elektrischen Leiters durch den fließenden Strom aufgrund seines eigenen Widerstandes den eigentlichen Thomson-Effekt überlagert. Mathematisch lässt sich der Thomson-Effekt wie folgt ausdrücken:

$$Q = \rho \cdot I^2 - \mu \cdot I \cdot \frac{dT}{dx} \quad (9)$$

mit  $Q$  = Wärme / J

$\rho$  = spezifischer elektrischer Widerstand /  $\Omega \cdot m$



---

$I$	=	elektrischer Strom bzw. Stromdichte / A
$\mu$	=	Thomson-Koeffizient / V · K <sup>-1</sup>
$dT/dx$	=	Temperaturgradient / K · m <sup>-1</sup>

Dabei ist zu erkennen, dass der spezifische elektrische Widerstand  $\rho$  mit in die Beschreibung des Thomson-Effektes eingeht. Der erste Term von Gleichung 9, also  $\rho \cdot I^2$ , ist dabei gleichbedeutend mit der irreversiblen JOULE'schen Erwärmung, der zweite Term, also  $-\mu \cdot I \cdot dT/dx$ , steht für die THOMSON-Wärme. Das Vorzeichen der Thomson-Wärme ändert sich mit der Richtung des elektrischen Stromes.

## 2.5. Zusammenhang zwischen Seebeck-, Peltier- und Thomson-Effekt: Die Thomson-Relationen

Die bereits beschriebenen drei thermoelektrischen Effekte, Seebeck-, Peltier- und Thomson-Effekt, lassen sich alle über Thermodiffusionsphänomene erklären und ableiten. THOMSON hat die drei Effekte über die so genannten Thomson-Relationen miteinander verbunden und mathematisch beschrieben. Gleichungen 10 und 11 zeigen dabei die beiden Thomson-Relationen und den Zusammenhang zwischen den drei thermoelektrischen Effekten.

$$\Pi = \alpha \cdot T \quad (10)$$

$$\mu = T \cdot \frac{d\alpha}{dT} \quad (11)$$

mit	$\Pi$	=	Peltier-Koeffizient / V
	$\alpha$	=	Seebeck-Koeffizient / $\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$
	$T$	=	absolute Temperatur / K
	$\mu$	=	Thomson-Koeffizient / V · K <sup>-1</sup>

## 2.6. Weitere wichtige physikalische Größen für die Thermoelektrik

Um ein thermoelektrisches Material gut beschreiben zu können, ist es wichtig, messbare Größen zu erfassen, welche charakteristisch für dieses Material sind. Dabei werden in der Thermoelektrik drei physikalische Größen verwendet, die jedes Material aufweist: der Seebeck-Koeffizient, die elektrische Leitfähigkeit und die Wärmeleitfähigkeit.

Die elektrische Leitfähigkeit beschreibt bekanntlich das Vermögen eines Materials, elektrischen Stromfluss zu leiten. Gemessen wird diese physikalische Größe meist nicht direkt, sondern es wird der spezifische elektrische Widerstand gemessen, aus dem dann die elektrische Leitfähigkeit berechnet werden kann, wie die nachfolgende Gleichung zeigt.

$$\sigma = \frac{1}{\rho} \quad (12)$$

mit  $\rho$  = spezifischer elektrischer Widerstand /  $\Omega \cdot \text{m}$   
 $\sigma$  = elektrische Leitfähigkeit /  $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$

Wie in den folgenden Kapiteln dieser Arbeit deutlich wird, stellt die elektrische Leitfähigkeit eine der wichtigsten Größen für die Güte eines thermoelektrischen Materials dar. Die einfachste Beschreibung der elektrischen Leitfähigkeit erfolgt über den spezifischen elektrischen Widerstand. Einen ersten Ansatz stellt die Drude-Theorie ([10],[11]) dar, welche nach dem deutschen Physiker Paul Karl Ludwig DRUDE benannt ist. Für dieses einfache Modell hat er angenommen, dass positive Ionen ein Gitter aus starren Atomrümpfen bilden. Der elektrische Widerstand wird dadurch erzeugt, dass es innerhalb des Leiters zur Kollision zwischen Elektronen und den Atomrümpfen kommt. Durch diese Kollision werden die Elektronen abgebremst. Beschrieben wird dieser Vorgang über die so genannte mittlere Stoßzeit  $\tau$ . Diese beschreibt die Zeit zwischen zwei aufeinanderfolgenden Kollisionen. Diese Stoßzeit sinkt mit steigender Temperatur, wodurch beispielsweise die sinkende elektrische Leitfähigkeit bei Metallen erklärt werden kann. Die Drude-Leitfähigkeit ist nachfolgend gezeigt.

$$\sigma_D = \frac{e^2 \tau n}{m} \quad (13)$$

mit  $\sigma_D$  = Drude-Leitfähigkeit /  $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$   
 $e$  = Elementarladung / C  
 $\tau$  = mittlere Stoßzeit / s  
 $n$  = Ladungsträgerdichte /  $\text{m}^{-3}$   
 $m$  = Masse eines Elektrons / kg

Später wurde die DRUDE-Theorie durch weitere Verbesserungen in den Annahmen optimiert und mündete in die SOMMERFELD-Theorie [12]. Dabei wird für die mittlere Stoßzeit die Stoßzeit der Elektronen an der Fermikante angenommen, und die Masse der Elektronen wird durch eine effektive Masse ersetzt, da Elektronen im Kristall eine abweichende Masse besitzen, welche richtungsabhängig ist. Die Stoßzeit wird oft auch als Relaxationszeit bezeichnet. Ihr Kehrwert ist dabei ein Maß für die Anzahl der Kollisionen und wird als Streurrate beschrieben. Betrachtet man nun die unterschiedlichen Streuraten, die in einem Kristall vorliegen, müssen verschiedene Differenzierungen getroffen werden. Die Elektronen können zum einen an den schwingenden Atomrümpfen streuen. Dies wird als Phononenstreuung bezeichnet und wird in einem späteren Abschnitt dieser Arbeit von großer Bedeutung sein. Zum anderen können die Elektronen natürlich auch an anderen Elektronen streuen. Ebenso ist die Streuung an Fremdatomen oder Defektstellen denkbar. Eine Zusammenfassung der unterschiedlichen Streueffekte zum elektrischen Widerstand liefert die MATTHIESSEN'sche Regel:

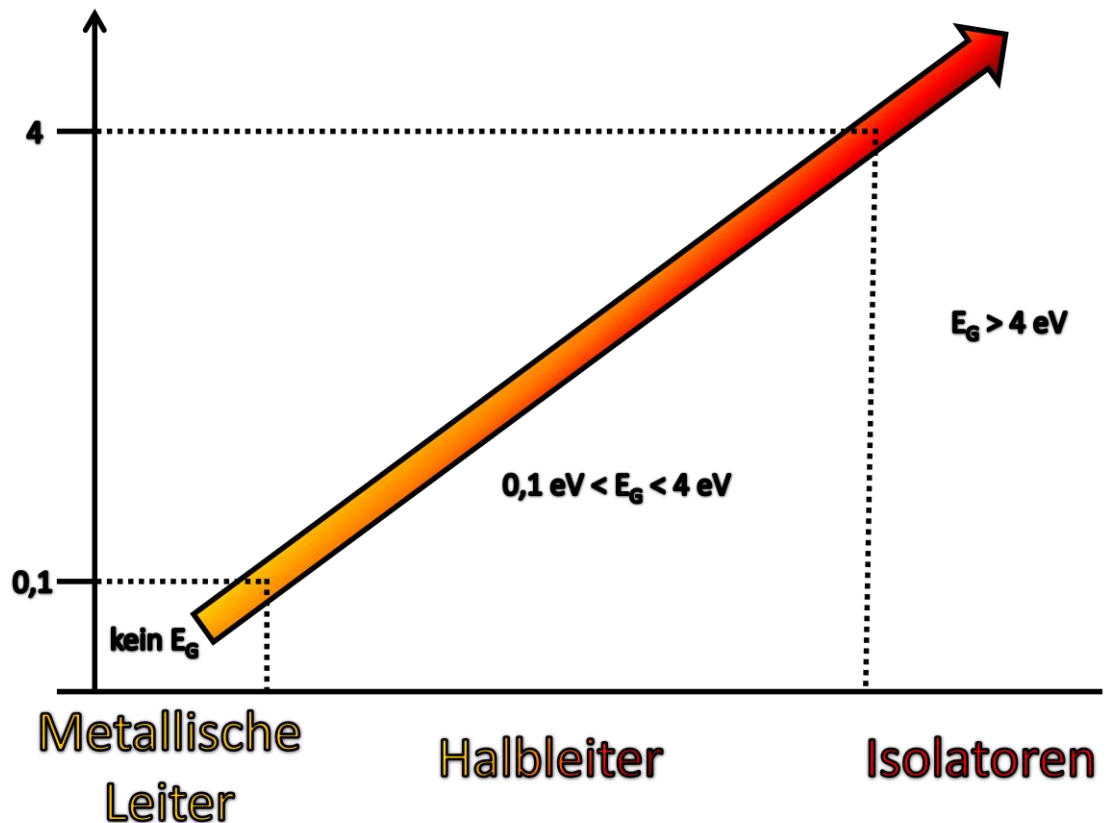
$$\rho = \frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{\text{Phononen}}} + \frac{1}{\tau_{\text{Elektron-Elektron}}} + \frac{1}{\tau_{\text{Defekte}}} + \dots = \frac{1}{\sigma} \quad (14)$$

Die elektrische Leitfähigkeit ist maßgeblich von der Verfügbarkeit und der Anzahl frei beweglicher Ladungsträger abhängig. Als Ladungsträger können neben schwach gebundenen Elektronen in Metallen auch Ionen oder delokalisierte Elektronen, zum Beispiel in organischen Substanzen, in Frage kommen. Die einfachste Möglichkeit, die elektrische Leitfähigkeit eines Festkörpers zu beschreiben, stellt das Bändermodell dar, welches die quantenmechanische Beschreibung von elektronischen Energiezuständen für einen idealen Einkristall als Basis hat. Die positiven Atomrümpfe bilden in diesem Modell ein streng periodisches Gitter aus. Die quantenmechanische Beschreibung erfolgt durch die Definition von so genannten Energiebereichen. Innerhalb dieser Bereiche gibt es viele quantenmechanisch gesehen energetisch gleichwertige Zustände. Da die Energien dieser Zustände dicht beieinander liegen, werden sie als ein Energie-Kontinuum aufgefasst. Gebräuchlicher ist jedoch der Begriff Energieband. Das Valenzband steht dabei für das energetisch höchstliegende und gleichzeitig am absoluten Nullpunkt ( $T = 0 \text{ K}$ ) noch mit Elektronen voll besetzte Band. Die Elektronen in diesem Band werden als Valenzelektronen bezeichnet und sind die Elektronen, die zur chemischen Bindung beitragen. Das Leitungsband ist das Band höherer Energie, welches

---

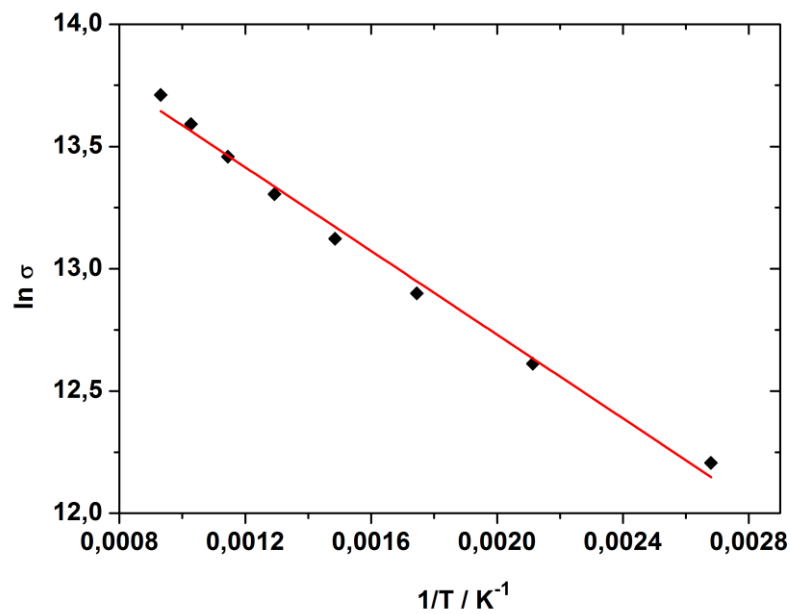
direkt auf das Valenzband folgt. Anhand der energetischen Lage dieser beiden Bänder kann nun eine erste grobe Einteilung von Substanzen bezüglich der elektrischen Leitfähigkeit getroffen werden. Die beiden Bänder können sich teilweise überlappen. Ist dies der Fall, handelt es sich bei diesem Material um ein Metall oder Halbmetall. Überlappen Valenz- und Leitungsband nicht, muss eine weitere Größe des Bändermodells herangezogen werden, um eine Klassifizierung des Materials vornehmen zu können. Bei dieser Größe handelt es sich um die so genannte Bandlücke  $E_G$  („band gap“). In einem Halbleiter ist das Leitungsband unbesetzt. Die Größe der Bandlücke ist ein Maß dafür, wie weit die besetzten und unbesetzten Bänder energetisch gesehen voneinander entfernt sind. Durch äußere Einflüsse, wie beispielsweise Anregung durch Licht oder Temperatur, können Elektronen vom Valenzband so stark angeregt werden, dass sie die Bandlücke überwinden und in das Leitungsband gelangen können. Dieser Vorgang verleiht dem Material die Möglichkeit, eine elektrische Leitfähigkeit aufzubauen, da die Elektronen sich im Leitungsband bewegen und Ladungen transportieren können. Je größer die Bandlücke ist, desto schwerer ist es, Elektronen anzuregen, damit diese die Bandlücke überwinden können. Anhand der Größe der Bandlücke können Festkörper klassifiziert werden. Befindet sich die Bandlücke in einem Bereich zwischen 0,1 und 4 eV, bezeichnet man die Materialien als Halbleiter [13]. Ist die Bandlücke  $E_G$  jedoch größer als 4 eV, liegt ein Isolator vor [13]. Abbildung 5 zeigt eine schematische Darstellung der Einteilung in die verschiedenen Materialklassen. Als Bandstruktur bezeichnet man die Auftragung des Energieverlaufs der Bänder gegen den Wellenvektor  $\vec{k}$ . Grundsätzlich wird zwischen direkten und indirekten Bandlücken unterschieden. Bei einer direkten Bandlücke liegt der kleinste Abstand des Valenzbandes zum Leitungsband direkt über dem Maximum des Valenzbandes. Ist der kleinste Abstand entlang der x-Achse, das heißt entlang des Wellenvektors  $\vec{k}$  verschoben, spricht man von einer indirekten Bandlücke. Bandstrukturberechnungen unterliegen einem großen Rechenaufwand, welche zurzeit durch die Computer-Leistungen noch begrenzt sind. Je komplizierter die Kristallstruktur eines Materials ist und je schwerer die Elemente sind, desto schwieriger gestaltet sich auch dessen Bandstrukturberechnung.

Bandlücke  $E_G$  / eV



**Abbildung 5:** Schematische Darstellung verschiedener Materialklassen (erstellt mit [9]), klassifiziert anhand ihrer Bandlücken [13].

Eine einfache Möglichkeit, die Bandlücke eines Materials zu bestimmen, liefert die so genannte ARRHENIUS-Auftragung. Aus der Messung der elektrischen Leitfähigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur lässt sich die Bandlücke des Systems bestimmen. Der natürliche Logarithmus der elektrischen Leitfähigkeit  $\ln(\sigma)$  wird gegen die reziproke Temperatur  $1/T$  aufgetragen. Dies ist in Abbildung 6 beispielhaft gezeigt.



**Abbildung 6:** Beispielhafte Arrhenius-Auftragung zur Bestimmung der Bandlücke.

Nach einer linearen Regression können nun der Ordinatenabschnitt sowie die Steigung der Gerade bestimmt werden.

Die Bestimmung der Bandlücke erfolgt aus der Steigung  $m$ :

$$m = - \frac{E_G}{2k_B} \quad (15)$$

mit  $m$  = Steigung der linearen Regressionsgeraden / a. u.  
 $E_G$  = Bandlücke / eV  
 $k_B$  = BOLTZMANN-Konstante / eV · K<sup>1</sup>

Durch Umstellung erhält man:

$$E_G = -m \cdot 2k_B \quad (16)$$

In dem in Abbildung 6 gezeigten Beispiel ergibt sich ein Wert für die Bandlücke von  $E_G \approx 0,15$ . Damit würde es sich hier um einen Halbleiter handeln wenn man der Einteilung aus [13] folgt.

In diesem Zusammenhang ist außerdem zu erwähnen, dass die Bandlücke eines Halbleiters nicht nur über die elektrische Leitfähigkeit, sondern auch über den Seebeck-Koeffizienten bestimmt werden kann. Dazu wird ein Ansatz verfolgt, welcher von GOLDSMID und SHARP [14] beschrieben wurde. Diese Methode liefert den Vorteil, dass im Gegensatz zur Messung des elektrischen Widerstandes, welcher über eine Vier-Kontakt-Messung oder ohmsche Kontakte bei relativ hohen Temperaturen bestimmt wird, der Seebeck-Koeffizient über zwei nicht-ohmsche Kontakte bei niedrigeren Temperaturen gemessen werden muss. Dabei können auch sehr kleine oder unregelmäßige Proben vermessen werden. Wird der Verlauf des Seebeck-Koeffizienten eines Halbleiters über einen weiten Temperaturbereich betrachtet, lässt sich der graphische Verlauf in zwei Zonen unterteilen. Zunächst nimmt der Betrag des Seebeck-Koeffizienten zu, weil extrinsische Ladungsträger in Störstellenzuständen angeregt werden. Das Fermi-Niveau verschiebt sich. Bei weiterer Temperaturerhöhung wird die zweite Zone erreicht, in welcher eine Abnahme des Betrags des Seebeck-Koeffizienten zu beobachten ist. Grund dafür ist, dass Elektronen/Loch-Paare über die Bandlücke hinaus angeregt werden und der Betrag des Seebeck-Koeffizienten als Folge der sich kompensierenden Effekte der verschiedenen Ladungsträger sinkt. Das Maximum des Seebeck-Koeffizienten zwischen den beiden Zonen wird als  $\alpha_{S,max}$  bezeichnet. Aus  $\alpha_{S,max}$  lässt sich die Bandlücke  $E_G$  eines Halbleiters abschätzen:

$$\alpha_{S,max} \approx \frac{E_G}{2eT_{max}} \quad (17)$$

mit	$\alpha_{S,max}$	=	maximaler Seebeck-Koeffizient / $\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$
	$E_G$	=	Bandlücke / eV
	$e$	=	Elementarladung / C
	$T_{max}$	=	Temperatur beim maximalen Seebeck-Koeffizienten / K

### 2.6.1. Wärmeleitfähigkeit

Die Wärmeleitfähigkeit ist neben dem Seebeck-Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit die entscheidende Größe in der Thermoelektrik. Die Wärmeleitfähigkeit wird aus drei anderen physikalischen Größen bestimmt:

$$\lambda = \rho \cdot \alpha_T \cdot c_p \quad (18)$$

mit	$\lambda$	=	Wärmeleitfähigkeit / $\text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$
	$\rho$	=	Dichte / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
	$\alpha_T$	=	Temperaturleitfähigkeit bzw. thermische Diffusivität / $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$
	$c_p$	=	spezifische Wärme bzw. Wärmekapazität / $\text{J} \cdot (\text{g} \cdot \text{K})^{-1}$

Die Wärmeleitfähigkeit oder auch thermische Leitfähigkeit einer Substanz beschreibt deren Vermögen, Wärme entlang eines Temperaturgefälles zu transportieren. Dieser Sachverhalt ist Abbildung 7 zu entnehmen.

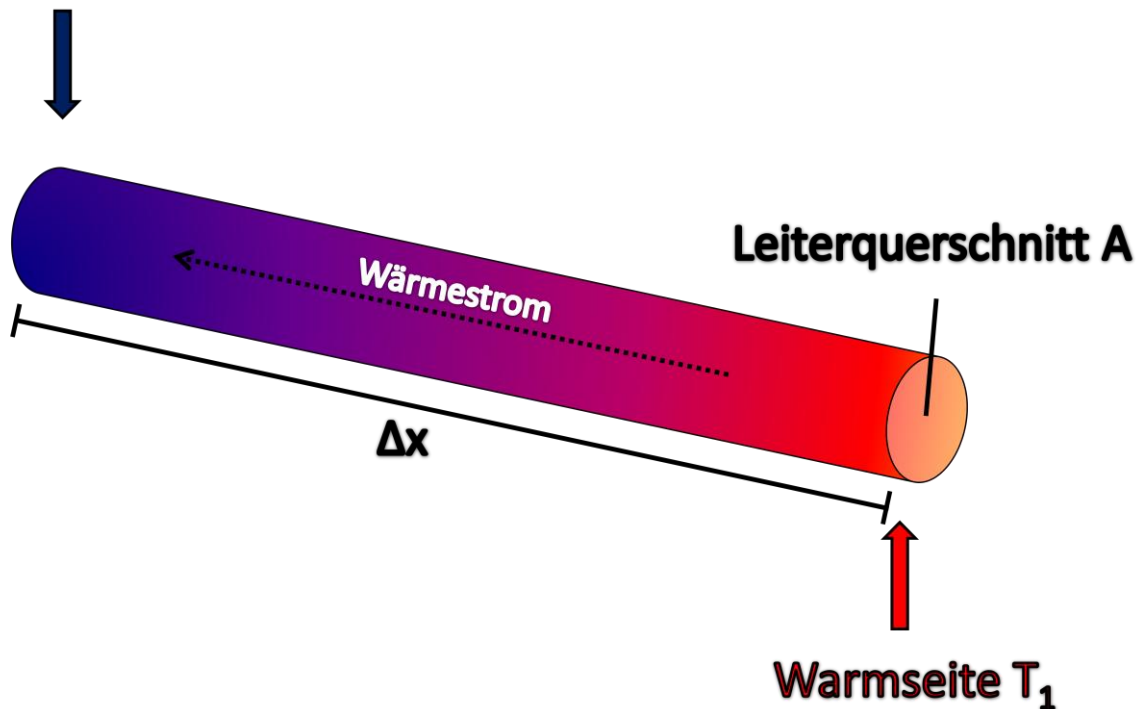
Der Wärmestrom erfolgt von der Warmseite mit der Temperatur  $T_1$  zur Kaltseite mit der Temperatur  $T_2$  gemäß dem zweiten Hauptsatz der Thermodynamik. Er kann als Änderung der transportierten Wärme im Verhältnis zur Zeit ausgedrückt werden, zugleich ändert sich die Temperatur mit der Weglänge. Mit diesen Definitionen kann somit der Wärmestrom unter Zuhilfenahme der Wärmeleitfähigkeit definiert werden:

$$\dot{Q} = \frac{dQ}{dt} = -\lambda \cdot A \cdot \frac{\Delta T}{\Delta x} \quad (19)$$

mit	$\dot{Q}$	=	Wärmestrom bzw. Wärmefluss / W
	$Q$	=	Wärme / J
	$t$	=	Zeiteinheit / s
	$\Delta T$	=	Temperaturgefälle / K
	$\Delta x$	=	Weglänge / m
	$A$	=	Leiterquerschnitt / $\text{m}^2$



**Kaltseite  $T_2$**



**Abbildung 7:** Wärmetransport entlang eines elektrischen Leiters, der einem Temperaturgefälle unterliegt:  $T_1 > T_2$  (erstellt mit [9]).

Aus der klassischen Physik sind drei Wärmetransportmechanismen bekannt, die den Übergang von Wärme, welche auf einen Probekörper übertragen wird und diesen dabei aufheizt, beschreiben [15]. Dabei handelt es sich um die Wärmekonvektion, die Wärmeleitung, sowie die Wärmestrahlung. Grundlage für alle drei Mechanismen ist der Transport von thermischer Energie von einem Ort mit der Temperatur  $T_1$  zu einem Ort mit der Temperatur  $T_2$ . Der Transport kann über Thermodiffusionsphänomene erklärt werden, da Teilchen Energie mit sich führen, welche als Wärme freigesetzt wird. Der einfachste Mechanismus ist zweifelsfrei die Wärmekonvektion, welche die Wärmemitnahme einer Molekularbewegung beschreibt. Im Gegensatz dazu steht der zweite Mechanismus, die so genannte Wärmeleitung, welche auch oft unter dem Begriff Wärmediffusion zu finden ist. Bei dieser wird kein Materialstrom benötigt, der die Wärme transportiert. Hier tritt der Transport der Wärme infolge eines Temperaturgradienten auf. Die Wärmeleitung ist der Wärmetransportmechanismus, der am engsten mit der Wärmeleitfähigkeit korreliert ist. Der dritte Transportmechanismus ist die Wärmestrahlung, welche jeder Körper, der eine gewisse Temperatur hat, abgibt. Elektromagnetische Strahlung wird emittiert und somit Wärme von einem Körper auf einen

---

anderen übertragen. Die einzige Voraussetzung, die dabei erfüllt sein muss, ist, dass sich elektromagnetische Wellen im Umkreis des Körpers ohne Störungen frei ausbreiten können. Es ist außerdem zu erwähnen, dass die Wärmestrahlung der einzige Wärmeübertragungsmechanismus ist, der auch im Vakuum möglich ist. Alle drei erwähnten Wärmeübertragungsmechanismen besitzen sehr geringe Leistungsdichten, was ihre mögliche Anwendung einschränkt. Sie nehmen von der Wärmeleitung über die Wärmestrahlung zur Konvektion hin ab. Daher ist beispielsweise die Wärmeübertragung mittels Induktionswärme deutlich effektiver (Faktor 1500) als jeder klassische Wärmeübertragungsmechanismus.

### 2.6.2. Temperaturleitfähigkeit

Die Temperaturleitfähigkeit oder Wärmediffusivität („*thermal diffusivity*“) ist ebenso wie die Wärmeleitfähigkeit eine temperatur- und stoffspezifische Größe. Ist die Wärmeleitfähigkeit eines Stoffes bekannt, kann die Temperaturleitfähigkeit bestimmt werden. Die Temperaturleitfähigkeit beschreibt die zeitliche Veränderung der räumlichen Verteilung der Temperatur durch den Mechanismus der Wärmeleitung, ist also Folge eines Temperaturgradienten. Daher besitzt die Temperaturleitfähigkeit auch die Einheit  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Im Gegensatz zur Wärmeleitfähigkeit, welche das stationäre Verhalten bei der Wärmeübertragung durch den Mechanismus der Wärmeleitung ausdrückt, beschreibt die Temperaturleitfähigkeit instationäre Effekte. Die Temperaturleitfähigkeit wird über eine FOURIER'sche Differentialgleichung dargestellt:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha_T \cdot \Delta T \quad (20)$$

mit  $T$  = Temperatur / K  
 $t$  = Zeit / s  
 $\Delta$  = LAPLACE-Operator

### 2.6.3. Spezifische Wärme

Eine weitere Größe, welche neben der Temperaturleitfähigkeit für die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit sehr wichtig ist, ist die so genannte spezifische Wärme oder spezifische Wärmekapazität. Allgemein gibt die Wärmekapazität an, wie viel thermische Energie ein

---

Körper in Abhängigkeit einer Temperaturänderung aufnehmen bzw. abgeben kann. Die allgemeine Definition gibt Gleichung 21 wieder.

$$C = \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad (21)$$

mit	$C$	=	Wärmekapazität / J · K <sup>-1</sup>
	$Q$	=	Wärme bzw. thermische Energie / J
	$T$	=	Temperatur / K

$C$  ist eine extensive Größe, eine Zustandsgröße, welche mit der Größe des veranschaulichten Systems variiert. Abhängig davon, in welchem Zustand sich das betrachtete System befindet, unterscheidet man Wärmekapazitäten bei konstanten Druck ( $C_p$ ) und konstantem Volumen ( $C_V$ ).

Darüber hinaus ist es von großer Bedeutung, dass die Wärmekapazität proportional zur Masse bzw. Stoffmenge des Körpers ist. Unter Einbeziehung dieser beiden Proportionalitäten können die spezifische Wärmekapazität (Gleichung 22) sowie die molare Wärmekapazität (Gleichung 23) definiert werden.

$$c = \frac{C}{m} = \frac{1}{m} \cdot \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad (22)$$

$$c_{mol} = \frac{C}{n} = \frac{1}{n} \cdot \frac{\Delta Q}{\Delta T} \quad (23)$$

mit	$c$	=	spezifische Wärmekapazität / J · (g · K) <sup>-1</sup>
	$c_{mol}$	=	molare Wärmekapazität / J · (mol · K) <sup>-1</sup>
	$m$	=	Masse / g
	$n$	=	Stoffmenge / mol

Die beiden Größen sind über die molare Masse  $M$  miteinander verknüpft:

$$c_{mol} = \frac{m}{n} \cdot c = M \cdot c \quad (24)$$

---

Gemessen werden Wärmekapazitäten über kalorimetrische Effekte. Das bekannteste Messprinzip ist die Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC: „*Differential Scanning Calorimetry*“). Bei der Bestimmung von Wärmekapazitäten mit Thermoanalysemethoden gibt es eine Vielzahl möglicher Fehlerquellen, zum Beispiel Reaktionen mit dem Tiegelmaterial, Heizraten, Atmosphäre, etc.

Aus diesem Grund wird oft statt dieser aufwendigen Analyse­methode die Regel von DULONG und PETIT [16] angewendet. Die spezifische Wärmekapazität  $c(T)$  ist eine von der Temperatur stark abhängige Größe. Bei höheren Temperaturen verschwindet diese Abhängigkeit jedoch, da maximal sechs Freiheitsgrade eines Systems angeregt werden. Dabei handelt es sich um je drei Freiheitsgrade kinetischer und potentieller Energie, welche von Schwingungen der Atome im Festkörper her rühren. Pro Freiheitsgrad wird nach dem Satz der Gleichverteilung pro Teilchen die thermische Energie in einer Größenordnung von  $k_B T/2$  aufgenommen, wobei  $k_B$  die BOLTZMANN-Konstante und  $T$  die Temperatur wiedergibt. Damit ergibt sich für die innere Energie  $U_A$  eines Atoms:

$$U_A \approx 3k_B T \quad (25)$$

Wird nun ein System betrachtet, welches aus einem mol Teilchen besteht, ergibt sich:

$$U_{mol} \approx 3k_B T \cdot N_A \quad (26)$$

$$\text{mit } N_A = \text{AVOGADRO-Zahl} / \text{mol}^{-1}$$

Mit diesem Zusammenhang lässt sich die molare Wärmekapazität nach DULONG und PETIT voraussagen:

$$c_{mol} = \frac{\Delta U_{mol}}{\Delta T} \approx 3R \quad (27)$$

$$\text{mit } R = \text{Gaskonstante} / \text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$$

Gleichung 27 zeigt, dass die molare Wärmekapazität eines Festkörpers bei höheren Temperaturen näherungsweise den Wert von  $3R$  annimmt, also ungefähr  $25 \text{ J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$ . In der nachfolgenden Tabelle sind für die Elemente Aluminium, Eisen und Cobalt die

spezifischen Wärmekapazitäten aus der Literatur [17] entnommen und über die molare Masse die molaren Wärmekapazitäten berechnet worden. Es ist zu sehen, dass diese sehr gut mit dem Wert  $3R$  übereinstimmen.

**Tabelle 2:** Molare Wärmekapazitäten von ausgewählten Metallen.

Element	Spez. Wärmekapazität [17] / $\text{J} \cdot (\text{g} \cdot \text{K})^{-1}$	Molare Masse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	Mol. Wärmekapazität / $\text{J} \cdot (\text{mol} \cdot \text{K})^{-1}$
Co	0,421	58,93	24,81
Al	0,897	26,98	24,20
Fe	0,449	55,85	25,08

#### 2.6.4. Dichte

Die dritte Größe, die zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit benötigt wird, ist die Dichte:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (28)$$

$$\begin{aligned} \text{mit } \rho &= \text{Dichte} / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3} \\ m &= \text{Masse} / \text{g} \\ V &= \text{Volumen} / \text{cm}^{-3} \end{aligned}$$

Da die Dichten auf unterschiedliche Weise bestimmt werden, muss zwischen verschiedenen Größen unterschieden werden.

Die Packungsdichte, welche auch als Raumerfüllung bezeichnet wird, beschreibt das Verhältnis aus dem Volumen aller Atome einer Elementarzelle zu dem Gesamtvolumen dieser Zelle und ist damit eine dimensionslose Größe. Dabei muss angenommen werden, dass die Atome als starre Kugeln mit einer maximalen Größe vorliegen. Dadurch kann die Packungsdichte wie folgt definiert werden:

$$P = \frac{n \cdot V_{\text{Atom}}}{V_{\text{Zelle}}} \quad (29)$$

$$\begin{aligned} \text{mit } P &= \text{Packungsdichte} / \text{a. u.} \\ n &= \text{Anzahl der Atome in der Elementarzelle} / \text{a. u.} \\ V_{\text{Atom}} &= \text{Volumen eines Atoms} / \text{cm}^{-3} \\ V_{\text{Zelle}} &= \text{Gesamtvolumen der Elementarzelle} / \text{cm}^{-3} \end{aligned}$$

---

Die kristallografische Dichte ist eine berechnete Größe aus dem Verhältnis der Masse aller Atome einer Elementarzelle zu deren Volumen.

$$\rho_{Krist.} = \frac{m_{Zelle}}{V_{Zelle}} \quad (30)$$

Mit  $\rho_{Krist.}$  = kristallografische Dichte / g · cm<sup>-3</sup>  
 $m_{Zelle}$  = Masse aller Atome der Zelle / g  
 $V_{Zelle}$  = Gesamtvolumen der Elementarzelle / cm<sup>-3</sup>

Die archimedische Dichte ist die Dichte, die nach dem Prinzip des Auftriebs bestimmt wird (Prinzip des ARCHIMEDES). Dabei wird angenommen, dass ein Körper vollständig in eine Flüssigkeit oder ein Gas mit bekannter Dichte eingetaucht wird. Dabei erfährt der Körper eine Auftriebskraft, die der Gewichtskraft des dadurch verdrängten Volumens entspricht. Dadurch müssen zwei Unbekannte, nämlich einerseits das verdrängte Volumen und andererseits die Dichte des Körpers, bestimmt werden. Wird das Experiment mit beispielsweise Wasser als Flüssigkeit mit bekannter Dichte durchgeführt, kann das verdrängte Volumen über eine Überlaufapparatur bestimmt werden.

Die „pyknometrische“ Dichte wird mittels eines Pyknometers bestimmt. Das gängigste Messprinzip stellt dabei die Methode der Gasverdrängung dar. Dabei wird eine Probenkammer bekannten Volumens erst mit dem Probenkörper und anschließend mit einem Messgas (meist Helium) befüllt. Anschließend strömt das Gas in eine Kammer mit exakt definiertem Expansionsvolumen. Über den daraus resultierenden Druckabfall kann das Probenvolumen bestimmt werden. Mit der bekannten Masse des Probenkörpers ergibt sich somit die gewünschte Dichte.

Je nach Probenbeschaffenheit, wie etwa Morphologie, Porosität oder chemischer und mechanischer Stabilität muss entschieden werden, welches Messprinzip und welche daraus resultierende Dichte die beste Wahl für den entsprechenden Probenkörper ist.

## 2.7. Der thermoelektrische Gütewert $ZT$

Die Güte eines thermoelektrischen Materials kann über den so genannten Gütewert („figure of merit“)  $ZT$  ausgedrückt werden. Diese dimensionslose Kennzahl dient dabei zur schnellen Abschätzung über die Qualität eines thermoelektrischen Materials. Ziel heutiger Forschung ist

---

es, Gütewerte größer eins zu erreichen. Um  $ZT$  zu bestimmen, benötigt man drei thermoelektrisch relevante Größen: Seebeck-Koeffizient, elektrische und thermische Leitfähigkeit. Der  $ZT$ -Wert ist wie folgt definiert:

$$ZT = \frac{\alpha^2 \cdot \sigma}{\lambda} \cdot T \quad (31)$$

mit	$\alpha$	=	Seebeck-Koeffizient / $\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$
	$\sigma$	=	elektrische Leitfähigkeit / $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$
	$\lambda$	=	thermische Leitfähigkeit / $\text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$
	$T$	=	Temperatur / K

Es ist zu erkennen, dass der Seebeck-Koeffizient maßgeblichen Anteil an der Güte des  $ZT$ -Wertes hat, da er mit der zweiten Potenz in die Berechnung eingeht. Der Zähler des Bruchs, also das Produkt aus Seebeck-Koeffizient und elektrischer Leitfähigkeit, beschreibt die elektronische Leistung eines Materials. Der Nenner hingegen, also die thermische Leitfähigkeit, charakterisiert die thermische Leistungsfähigkeit. In der Literatur wird hierbei gerne von „*Electrical and Thermal Performance*“ gesprochen.

Die große Bedeutung der thermoelektrischen Größen entdeckte bereits 1911 der Physiker Edmund ALTENKIRCH [18]. Er beschrieb, dass gute thermoelektrische Materialien einen hohen Seebeck-Koeffizienten, eine hohe elektrische Leitfähigkeit und eine möglichst niedrige Wärmeleitfähigkeit besitzen müssen, damit die Energieumwandlung effizient ist. Ein hoher Seebeck-Koeffizient steht dabei für eine hohe Ladungstrennung aufgrund eines Temperaturgefälles innerhalb des thermoelektrischen Materials. Eine hohe elektrische Leitfähigkeit verhindert das Aufheizen des Materials durch seinen eigenen OHM'schen Widerstand. Gleichzeitig soll eine geringe thermische Leitfähigkeit den Temperaturgradienten möglichst lange aufrecht erhalten. Dieser sollte möglichst groß sein und bestimmt den Betrag der zwischen Kalt- und Warmseite erzeugten Spannung des thermoelektrischen Materials.

Wie bereits erwähnt, ist es aufwendig, thermische Leitfähigkeiten zu bestimmen. Daher wurde eine Größe eingeführt, welche auch ohne die thermische Leitfähigkeit einen Vergleich zwischen Materialien im Hinblick auf ihre Güte liefert. Diese Größe wird dabei als „*Power Factor*“  $PF$  bezeichnet:

$$PF = \alpha^2 \cdot \sigma \quad (32)$$

mit  $PF$  = „Power Factor“ /  $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-2}$   
 $\alpha$  = Seebeck-Koeffizient /  $\mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$   
 $\sigma$  = elektrische Leitfähigkeit /  $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$

## 2.8. Ansätze zur Verbesserung der thermoelektrischen Eigenschaften

Wie bereits im Abschnitt zuvor erklärt, müssen alle drei thermoelektrischen Größen optimiert werden, um die bestmögliche Leistung aus dem Material schöpfen zu können. Dazu gibt es einige klassische Verbesserungsansätze, die hier kurz erläutert werden sollen:

- Ein Ansatzpunkt besteht darin, die elektrische Leitfähigkeit eines Materials zu verbessern. Dazu wird versucht, mehr Ladungsträger in ein vorhandenes System einzubringen. Im einfachsten Fall handelt es sich um den Austausch eines Elements in einer Verbindung, ohne deren Kristallstruktur zu verändern. Die resultierende Leitfähigkeit ist davon abhängig, wie groß der Gehalt an Fremdatomen ist. Das Wirtsgitter muss stabil genug sein, um diese aufnehmen. Außerdem muss beachtet werden, dass in Metallen eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit eine Erhöhung der thermischen Leitfähigkeit bedingt. Diese Abhängigkeit ist auch als WIEDEMANN-FRANZ'sches Gesetz [19] bekannt, welches jedoch nicht für Halbleiter gilt:

$$\frac{\lambda}{\sigma} = L \cdot T \quad (33)$$

mit  $\lambda$  = thermische Leitfähigkeit /  $\text{W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$   
 $\sigma$  = elektrische Leitfähigkeit /  $\text{S} \cdot \text{m}^{-1}$   
 $L$  = LORENZ-Zahl /  $\text{W} \cdot \Omega \cdot \text{K}^{-2}$   
 $T$  = Temperatur / K

Dieses empirisch für Metalle gefundene Gesetz beschreibt das Verhältnis zwischen der thermischen und der elektrischen Leitfähigkeit. Dabei wird das Verhältnis als fast proportional zur Temperatur  $T$  angesehen. Die Proportionalitätskonstante ist, wie in Gleichung 33 zu sehen ist, die LORENZ-Zahl  $L$ . Eine Erhöhung der elektrischen



---

Leitfähigkeit durch Einbau elektronenreicherer Atome führt demnach nicht automatisch zu einer Optimierung der thermoelektrischen Eigenschaften.

Ein aktuelles Forschungskonzept versucht diesem Effekt der gegenseitigen Beeinflussung der Leitfähigkeiten entgegenzuwirken. Der so genannte „*phonon-glass/electron-crystal approach*“ [20] empfiehlt Systeme, die sich für die Phononen, welche maßgeblichen Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit haben, glasartig und für Elektronen kristallartig verhalten.

- Ein weiterer Ansatzpunkt in der Verbesserung der thermoelektrischen Eigenschaften eines Materials besteht in der Minimierung der thermischen Leitfähigkeit. Diese ist aus zwei Anteilen aufgebaut, nämlich einem phononischen und einem elektronischen.

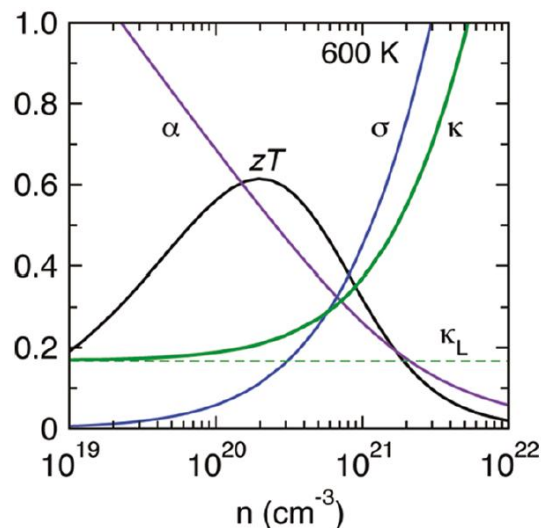
$$\lambda = \lambda_{\text{Phonon}} + \lambda_{\text{Elektron}} \quad (34)$$

Der elektronische Beitrag  $\lambda_{\text{Elektron}}$  zur Wärmeleitfähigkeit kann ausschließlich durch die Bewegungsenergie der Elektronen beschrieben werden, während der phononische Beitrag  $\lambda_{\text{Phonon}}$  die Schwingungsenergie der positiv geladenen Atomrümpfe verkörpert. Jedoch tragen beide Komponenten nicht gleichermaßen zur thermischen Leitfähigkeit bei. Die Kristallstruktur hat maßgeblichen Anteil an der Streuung der Phononen. Dies ist ein Ansatzpunkt für die Minimierung der Wärmeleitfähigkeit. Durch gezielten Einbau größerer struktureller Einheiten, z. B. Koordinationspolyeder, die isoliert vorliegen, oder einfach ein Atom mit größerem Ionenradius und höherer Masse, kann die Phononenstreuung deutlich erhöht werden. Dies führt zur Verringerung der thermischen Leitfähigkeit. In der Literatur ist dieses Phänomen als „*rattling*“ oder „*phonon scattering*“ bekannt [21], [22].

Eine weitere Möglichkeit, die thermische Leitfähigkeit zu verringern, ist die Nanostrukturierung des Materials, da so ebenfalls Phononen besser gestreut werden. Ein mögliches Problem ist jedoch die Agglomeration von Nanopartikeln bei höheren Temperaturen, welches die Nanostrukturierung aufheben kann.

- Weiterhin kann versucht werden, den Seebeck-Koeffizienten zu verbessern. Bis heute gibt es nur wenige Kenntnisse dazu, wie und von welchen Parametern der Seebeck-

Koeffizient in einem System abhängt. Es ist bekannt, dass die Ladungsträgerkonzentration in einem System maßgeblichen Anteil an allen drei thermoelektrischen Größen hat. Die nachfolgende Abbildung zeigt die Veränderungen von Seebeck-Koeffizient, elektrischer und thermischer Leitfähigkeit in Abhängigkeit der Ladungsträgerkonzentration für einen klassischen Halbleiter [23], [24].



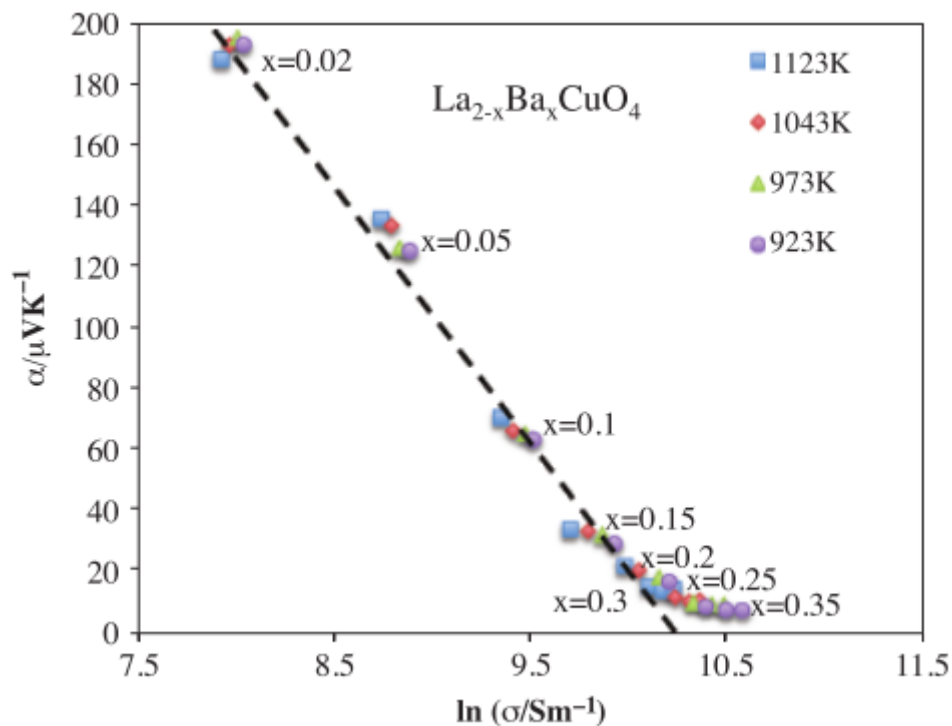
**Abbildung 8:** Abhängigkeit der thermoelektrischen Eigenschaften von der Ladungsträgerkonzentration eines klassischen Halbleiters (hier:  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16-x}\text{Ge}_{30+x}$ ) [23, 24].

## 2.9. Jonker-Darstellung

Die Thermoelektrik ist äußerst komplex, da jedes System einer Vielzahl von Einflüssen unterliegt. Ein Hilfsmittel, welches zur Abschätzung der Transporteigenschaften herangezogen werden kann, ist die so genannte JONKER-Darstellung. Dabei handelt es sich um eine graphische Veranschaulichung der thermoelektrischen Eigenschaften eines Systems. Hierzu wird auf der y-Achse der Seebeck-Koeffizient und auf der x-Achse der Logarithmus der elektrischen Leitfähigkeit aufgetragen. Hierzu ist es wichtig, dass beide Größen (Seebeck-Koeffizient und elektrische Leitfähigkeit) simultan bestimmt werden. Ursprünglich wurde die Jonker-Darstellung für halbleitende keramische Materialien entwickelt und das erste Mal 1968 von G. H. JONKER beschrieben [25].

Mit dieser Methode ist es möglich, die elektrischen Transporteigenschaften, also die Mobilität, eines Systems abzuschätzen. Außerdem kann eine Abschätzung für die Bandlücke erfolgen, wenn diese durch Messungen nicht oder nur unzureichend bestimmt werden kann. Im Rahmen dieser Arbeit wird die Jonker-Darstellung vor allem für die Interpretation der

Eigenschaften von ternären Mischkristallreihen verwendet. Damit wird versucht, die elektronischen Gegebenheiten ternärer Verbindungen mit Hilfe einer geeigneten Jonker-Darstellung ausgehend von binären Verbindungen zu beschreiben. Wichtig ist, dass diese Darstellung nur ein Hilfsmittel für die Beschreibung und den Vergleich der elektronischen Situation verschiedener Verbindungen darstellt und keine Messungen ersetzen kann.



**Abbildung 9:** Jonker-Darstellung für Barium-dotiertes Lanthanocuprat  $\text{LaCuO}_4$  [26].

Abbildung 9 zeigt beispielhaft eine Jonker-Darstellung für eine Mischkristallreihe bei verschiedenen Temperaturen. Es ist zu erkennen, dass mit zunehmenden Dotierungsgrad  $x$  die Werte stärker vom Idealverhalten abweichen. Unter dem Idealverhalten ist dabei der Bereich um die eingezeichnete Gerade zu verstehen. Ein Grund für die Abweichungen ist die Änderung der Kristallstruktur durch den Einbau des dotierten Elementes. Dadurch ändern sich die elektronische Situation, die Ladungsträgerdichte und auch die Streuprozesse innerhalb des Materials. Mit Hilfe der Jonker-Darstellung ist es möglich, Mischkristallreihen zu vergleichen und Veränderungen der genannten Eigenschaften vorherzusagen.

## 2.10. Thermoelektrischer Generator

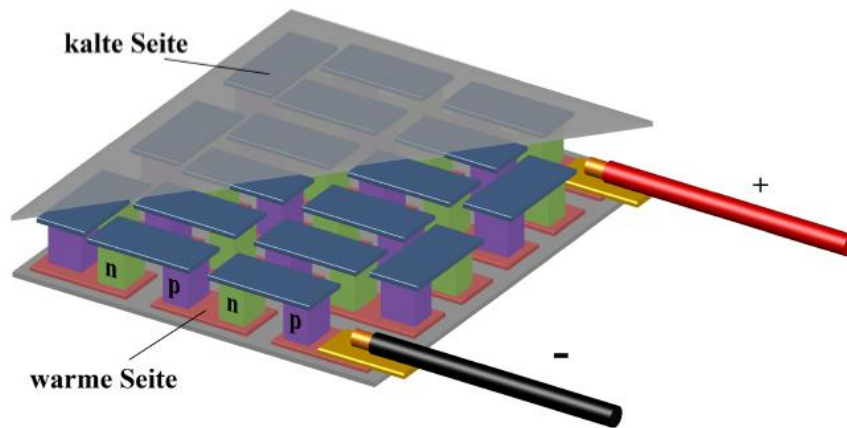
Ziel jeder Forschung an thermoelektrischen Materialien ist es, diese früher oder später in die Anwendung zu bringen. Thermoelektrisch aktive Materialien werden in so genannte

---

thermoelektrische Generatoren (TEG) eingebaut. Diese Generatoren werden in die Kategorie der Wärmekraftmaschinen eingeordnet. Üblicherweise zeigen Generatoren, die aus Halbleitern aufgebaut sind, die besten Leistungsdaten. Grundbausteine eines solchen Generators sind viele Generatorpaare, welche je aus einem  $p$ - und  $n$ -leitenden Halbleitermaterial aufgebaute Module sind. Anzahl und Schaltung dieser Paare ist dabei von der gewünschten Leistung des Generators, der Bauweise, Wirtschaftlichkeit und dem Anwendungsgebiet abhängig.

Bei dem  $p$ -leitenden bzw.  $p$ -dotierten Material (auch Lochdotierung genannt) wirken Löcher als Ladungsträger. Die Seebeck-Koeffizienten dieser Materialien weisen positive Vorzeichen auf. Im Gegensatz dazu zeigt ein  $n$ -leitendes bzw.  $n$ -dotiertes Material (Elektronendotierung) negative Seebeck-Koeffizienten. In diesen Materialien dienen Elektronen als Ladungsträger. Werden nun diese beiden Komponenten zu einem Generatorpaar kombiniert, kommt es zur Ausbildung eines Potentials an der Kontaktstelle der beiden Materialien. Das Potential ist zum einen proportional zur Temperatur an der Kontaktstelle der beiden Baueinheiten und zum anderen proportional zur Differenz der Seebeck-Koeffizienten zwischen  $p$ - und  $n$ -dotiertem Halbleitermaterial. Grund für dieses Potential ist die Wanderung von Elektronen vom  $n$ -Typ-Material zum  $p$ -Typ-Material und umgekehrt die Wanderung der Löcher. Nach einer gewissen Zeitspanne stellt sich ein Gleichgewicht zwischen beiden Seiten ein. Aufgrund dieses Gleichgewichtes würde es zu keiner weiteren Ladungsübertragung kommen. Daher muss die Kontaktstelle zwischen  $p$ - und  $n$ -leitendem Material einer Temperaturdifferenz unterworfen werden. Die thermische Anregung bewirkt, dass die kinetische Energie der Ladungsträger zunimmt und eine weitere Ladungsübertragung stattfinden kann. Mit Hilfe des Temperaturgradienten wird ein elektrischer Strom innerhalb des Generatorpaares erzeugt. In Abbildung 10 ist der Aufbau eines thermoelektrischen Generators TEG aus vielen Generatorpaaren schematisch gezeigt.

In der aktuellen Anwendung von TEGs spielen Materialien eine Rolle, deren thermoelektrischen Eigenschaften gut untersucht sind, wie beispielsweise Blei- oder Bismuttelluride ( $\text{PbTe}$  oder  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ ).



**Abbildung 10:** Schematische Darstellung eines thermoelektrischen Generators, welcher aus mehreren kleinen Generatorpaaren aufgebaut ist [7].

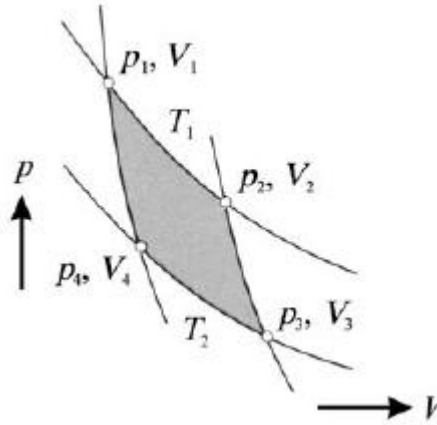
### 2.11. Thermoelektrischer Wirkungsgrad

Wärmekraftmaschinen werden anhand ihres Wirkungsgrades und ihrer Effizienz miteinander verglichen. Klassische Energieumwandlungsprozesse, welche zur Gewinnung von elektrischem Strom betrieben werden, zeigen einen Wirkungsgrad von etwas mehr als 30 % [27]. Ein großer Teil der Primärenergie (etwa zwei Drittel) geht in Form von Wärme oder gebildeten chemischen Nebenprodukten verloren [27]. Eine Erhöhung des Wirkungsgrades kann durch eine veränderte Prozessführung realisiert werden. Dabei können im Beispiel der kombinierten Gasturbine Wirkungsgrade von etwa 60 % erreicht werden, in dem mehrere Prozesszyklen bei unterschiedlichen Temperaturen gefahren werden (Stromerzeugung durch Gasturbine: Abwärme wird zur Dampferzeugung genutzt und treibt eine Dampfturbine zur weiteren Stromerzeugung an) [27]. Durch so genannte Kraft-Wärme-Kopplungen, wie zum Beispiel der Nutzung der Abwärme eines thermischen Kraftwerkes für das Heizen eines Wohnkomplexes, können Gesamtwirkungsgrade von 90 % erreicht werden [27].

Allgemein kann der Wirkungsgrad  $\eta$  einer Wärmekraftmaschine durch das Verhältnis zwischen aufgenommener ( $P_{\text{aufgenommen}}$ ) und abgegebener ( $P_{\text{abgegeben}}$ ) Leistungsmenge ausgedrückt werden.

$$\eta = \frac{P_{\text{aufgenommen}}}{P_{\text{abgegeben}}} \quad (35)$$

Abbildung 11 zeigt den CARNOT-Prozess. Aus diesem lässt sich der Carnot-Wirkungsgrad ableiten, welcher der höchste theoretisch erreichbare Wirkungsgrad bei der Umwandlung von Wärmeenergie in mechanische Energie ist.



**Abbildung 11:** Darstellung eines Carnot-Kreisprozesses [28].

Wie sich anhand des Carnot-Kreisprozesses erkennen lässt, ist dieser aus vier Vorgängen aufgebaut: 1. Isotherme Expansion ( $p_1V_1$  nach  $p_2V_2$ ), 2. Adiabatische Expansion ( $p_2V_2$  nach  $p_3V_3$ ), 3. Isotherme Kompression ( $p_3V_3$  nach  $p_4V_4$ ) und 4. Adiabatische Kompression ( $p_4V_4$  nach  $p_1V_1$ ).

Sind die niedrigste und höchste Temperatur, bei welchen der Kreisprozess betrieben wird, bekannt, kann der Carnot-Wirkungsgrad gemäß der folgenden Beziehung berechnet werden:

$$\eta_{\text{Carnot}} = \frac{T_H - T_K}{T_H} = 1 - \frac{T_K}{T_H} \quad (36)$$

mit	$\eta_{\text{Carnot}}$	=	CARNOT-Wirkungsgrad
	$T_H$	=	höchste Temperatur im Prozess / K
	$T_K$	=	niedrigste Temperatur im Prozess / K

Im Idealfall erreicht ein Carnot-Prozess einen Wirkungsgrad von 100 %.

Auch thermoelektrische Materialien können anhand eines Wirkungsgrades klassifiziert werden. Für die Beschreibung des thermoelektrischen Wirkungsgrades benötigt man neben der höchsten und niedrigsten Prozesstemperatur ( $T_H$  bzw.  $T_K$ ) und des Carnot-Wirkungsgrades auch den thermoelektrischen Gütewert  $ZT$ :

$$\eta_{TE} = \frac{\sqrt{1 + ZT} - 1}{\sqrt{1 + ZT} + T_K/T_H} \cdot \eta_{Carnot} \quad (37)$$

Werden nun einige literaturbekannte thermoelektrisch aktive Materialien herangezogen und ein Temperaturbereich gewählt, der für thermoelektrische Anwendungen geeignet ist (373 K bis 773 K), können einige Wirkungsgrade ausgerechnet werden. Diese sind in Tabelle 3 festgehalten.

**Tabelle 3:** *Thermoelektrische Wirkungsgrade einiger ausgewählter Materialien [4].*

<b>Verbindung</b>	<b><math>ZT</math></b>	<b><math>T_K / K</math></b>	<b><math>T_H / K</math></b>	<b>Wirkungsgrad / %</b>
<b>PbTe</b>	0,7	373	773	8,80
<b>Si<sub>1-x</sub>Ge<sub>x</sub></b>	0,5	373	773	6,81
<b>CeFe<sub>4-x</sub>Co<sub>x</sub>Sb<sub>12</sub></b>	1,1	373	773	12,03
<b>EuB<sub>6</sub></b>	0,08	373	773	1,33

Es ist sehr deutlich zu erkennen, dass sogar die kommerziell erhältlichen Materialien wie Bleitellurid nur einen Wirkungsgrad von etwa 8,80 % erreichen. Im Vergleich zu herkömmlichen Wärmekraftmaschinen sind thermoelektrische Materialien im Moment noch stark unterlegen. Der Fokus liegt vermehrt darauf, Materialien zu entwickeln, die in einem Temperaturbereich zwischen 373 K und 773 K effizient arbeiten, da dies der Bereich ist, in dem die meiste Energie als Abwärme verloren geht.

---

### 3. Präparative Methoden

---

#### 3.1. Allgemeines

Der Umgang mit dem Element Bor unterliegt einigen präparativen Herausforderungen. Sowohl Bor als auch eine Vielzahl von Boriden und Borcarbiden weisen sehr hohe Schmelzpunkte auf, zum Teil weit über 2300 K. Daher benötigt man für Synthesen mit dem Element Bor sehr hohe Reaktionstemperaturen, welche nur mit speziellen Apparaturen wie Lichtbogenöfen oder Hochfrequenz-Induktionsöfen realisiert werden können. Bor selbst ist bei Raumtemperatur luft- und feuchtigkeitsstabil, weshalb es ohne größere Vorsichtsmaßnahmen gelagert werden kann. Da jedoch bei den Synthesen ein möglichst hochreines Produkt erhalten werden soll, werden reine Pulver von Bor im Hochvakuum (bei Temperaturen zwischen 200 und 300 °C) ausgeheizt und unter einem trockenen Schutzgas (Argon) gelagert. Außerdem müssen für die Synthesen von beispielsweise Erdalkalimetallboriden die Probenpräparationen in Inertgas-Atmosphäre durchgeführt werden, da reine Erdalkalimetalle stark luftempfindlich sind.

Neben der Tatsache, dass Bor extrem temperaturstabil ist, besitzt es außerdem eine sehr hohe Mohshärte. Prozesse zur Zerkleinerung von grobem Bor werden erschwert, da es zum Beispiel bei Einsatz der Kugelmühle zum Abrieb des Tiegelmaterials kommen kann. In dieser Arbeit wurde grobkörniges Bor meist im Lichtbogen umgesetzt, da hier ein vollständiges Aufschmelzen bei hohen Temperaturen ( $>3500$  K) erreicht werden kann.

#### 3.2. Schutzgasanlage

Das Arbeiten mit Schutzgasanlagen ermöglicht den Umgang mit luft- und feuchtigkeitsempfindlichen Substanzen. Jedoch findet die Schutzgastechnik, welche auch als Schlenk-Technik bezeichnet wird, benannt nach dem deutschen Chemiker Wilhelm SCHLENK, nicht nur bei solchen Materialien Anwendung, sondern auch bei der Vorbereitung von Ausgangsstoffen, die in einem Handschuh-Kasten („Glove Box“) präpariert werden sollen. Außerdem können Heizapparaturen, wie etwa Öfen, mit einer Schlenk-Anlage verbunden werden, um eine Reaktion während der ganzen Reaktionsdauer unter Luftausschluss durchzuführen. Ein Beispiel für solch eine Anwendung ist das so genannte „Vorborieren“ von Tantaliegeln, welches im weiteren Verlauf dieser Arbeit näher beschrieben wird.

In Abbildung 12 ist der schematische Aufbau einer klassischen Schutzgasanlage illustriert. Die wesentlichen Bauteile einer Schlenk-Anlage sind eine Vakuumpumpe, ein Verteilersystem,

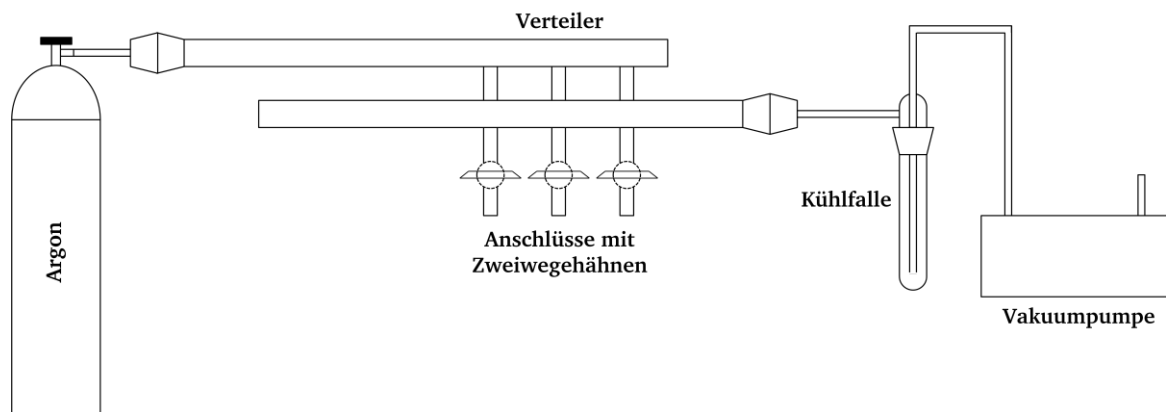


---

mehrere Anschlüsse, welche über Zweiwegehähne reguliert werden, und eine Kühlfalle. Als Vakuum-Zugang dient in den meisten Fällen eine Drehschieberpumpe. Diese Pumpenart ist aufgrund ihrer hohen Robustheit, ihrer langen Laufleistung, sowie ihrer einfachen und kompakten Bauweise ideal für die Verwendung an einer Schutzgasanlage geeignet. Das Verteilersystem besteht aus zwei Einheiten: ein Teil der Verteileranlage ist mit der Vakuumpumpe verbunden, während die zweite Einheit mit der Schutzgasquelle verbunden wird. Als Schutzgas wird im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich reines Argon verwendet, welches zuvor über Trockentürme und einen Titanofen getrocknet wird. Die Glasanschlüsse, welche zur Verbindung der Anlage mit den dafür vorgesehenen Glasapparaturen dienen, werden über Zweiwegehähne reguliert. Glasapparaturen werden ausgeheizt (generell: dreimal Evakuieren, dreimal mit Schutzgas belüften; während des Evakuierens wird mit einem Bunsenbrenner die Apparatur ausgeheizt), im Argon-Gegenstrom werden Proben entnommen oder eingefüllt, Apparaturen werden auf den Einsatz im Handschuh-Kasten vorbereitet oder Chemikalien werden unter Schutzgas-Atmosphäre gelagert. Bei den bereits erwähnten Glasapparaturen handelt es sich nicht um gewöhnliche Glaskolben, sondern um so genannte Schlenk-Kolben. Diese Kolben besitzen neben einem herkömmlichen Schliff einen weiteren, seitlich angebrachten Schliff mit Hahn. Über diesen kann der Schlenk-Kolben mit der Schutzgasanlage verbunden werden.

Ein weiteres Bauteil einer Schlenk-Anlage ist eine Kühlfalle. Diese dient dazu, beim Umgang mit Lösungsmitteln oder bei Reaktionen, welche gasförmige Nebenprodukte freisetzen, die Pumpe zu schützen und damit deren lange Lebensdauer zu garantieren. Die Kühlfalle ist ein Glasbauteil, welches zwischen Verteilersystem und Vakuumpumpe installiert wird. Dabei ist sie mit dem Vakuumstrang des Verteilersystems verbunden. Bei Verwendung der Kühlfalle wird diese mit flüssigem Stickstoff gekühlt, um die Vakuumpumpe vor eventuell mitgeschleppten Lösungsmitteln oder gasförmige Komponenten zu schützen. Nach Beendigung der Reaktion können die in der Kühlfalle aufgefangenen Stoffe sicher entsorgt werden.

Zusammenfassend ist zu sagen, dass Schutzgasanlagen für die Synthese von hochreinen Substanzen unumgänglich sind und ein sicheres Arbeiten unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss garantieren.



**Abbildung 12:** Schematischer Aufbau einer Schutzgas-Anlage (erstellt mit [9]).

### 3.3. Handschuhkasten / „Glove Box“

Wie bereits erwähnt, können luft- und feuchtigkeitsempfindliche Substanzen in einer Schutzgasanlage gehandhabt werden. Aufwendige Präparationsschritte können auch in einem Handschuhkasten (Abbildung 13) durchgeführt werden, wenn nicht ausgeheizt werden muss. Der Handschuhkasten, auch „Glove Box“ genannt, ist ein Edelstahlbehälter, der vollständig gasdicht verschlossen ist. Durch Handschuhe, die sich an der Vorderseite, einer transparenten Plexiglasfront befinden, können die Präparationsschritte vollzogen werden. Zugänglich ist der Innenraum über ein Schleusensystem, welches es dem Operator ermöglicht, Chemikalien, Werkzeuge oder andere Geräte zur Präparation in das Innere des Handschuhkastens zu befördern. Ebenso können im Anschluss zur beendeten Arbeit alle Geräte wieder ausgeschleust werden. Der Vorgang des Einschleusens unterliegt gründlichster Sorgfalt, denn durch unsachgemäßes Benutzen können sowohl Chemikalien, als auch die gesamte „Glove Box“ mit Luftsauerstoff und Feuchtigkeit kontaminiert werden. Daher muss vor dem eigentlichen Einschleusen die Schleuse mindestens dreimal evakuiert und mit Schutzgas belüftet werden, bevor die Schleuse von der Innenseite des Handschuhkastens aus geöffnet werden kann. Die Evakuierungsdauer hängt dabei von dem Schleusenvolumen ab. Je größer die Kammer, die zum Einschleusen verwendet wird, desto länger sollte diese evakuiert werden. Eine Dauer von 25-30 Minuten pro Evakuierungsvorgang sollte dabei veranschlagt werden. Weitere mögliche Fehlerquellen sind, dass Handschuhe durch groben Umgang Risse oder Löcher bekommen, durch welche Sauerstoff eindringen kann. Außerdem müssen sich Chemikalien beim Einschleusen stets in evakuierten Schlenk-Kolben befinden oder die Gefäße müssen offen sein. Dadurch kann das Einbringen von Verunreinigungen verhindert werden. Jede „Glove Box“ verfügt als Sicherheitsmaßnahme über einen Regenerationskatalysator, der

kleine Mengen an Luftsauerstoff und -feuchte binden kann. Jedoch besitzt dieser nur eine sehr geringe Kapazität und muss durch Regenerationszyklen (Regeneration der „Glove Box“ mit Regeneriergas) wieder entladen werden. Daher ist das Arbeiten am Handschuhkasten mit großer Vorsicht durchzuführen.

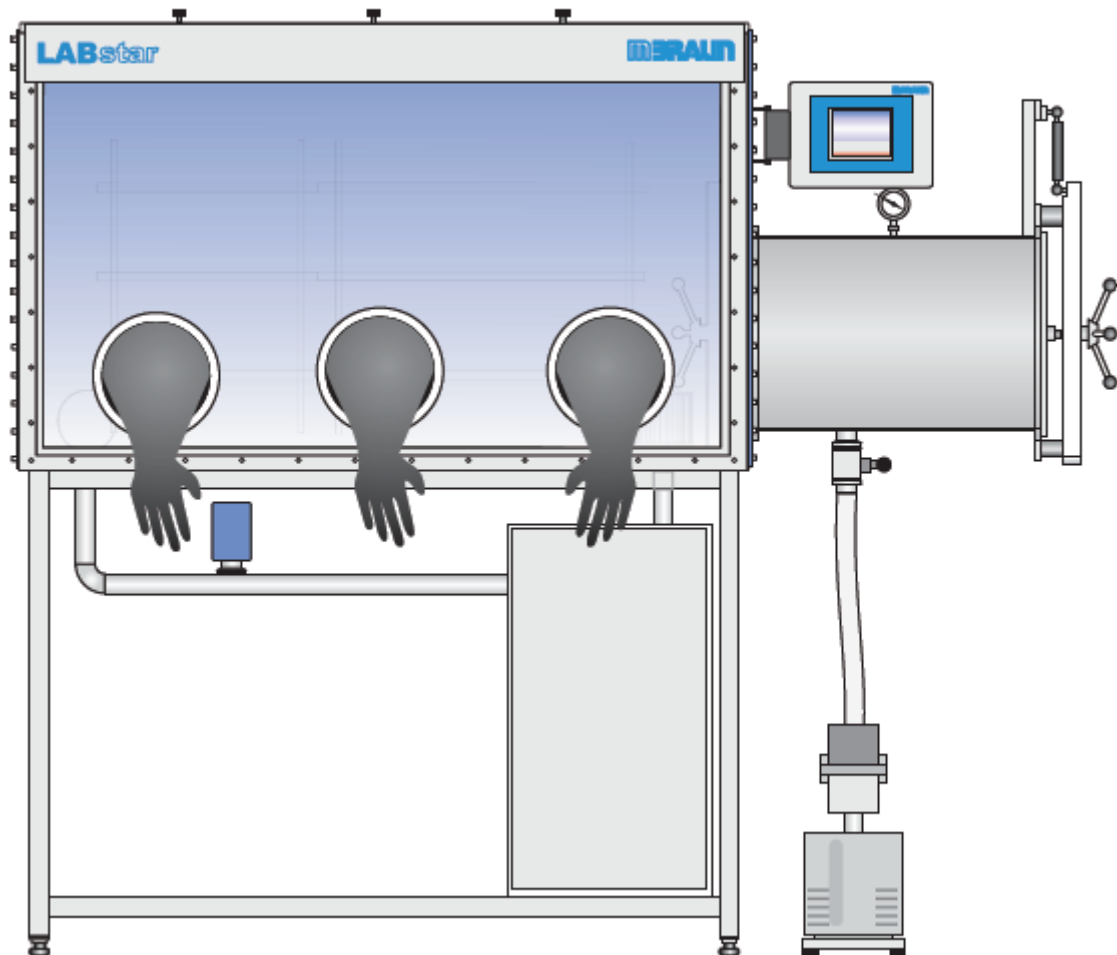


Abbildung 13: Schematische Darstellung einer „Glove-Box“ [29].

### 3.4. Hochfrequenz-Induktionsofen

#### 3.4.1. Grundlagen der induktiven Erwärmung

Die physikalische Grundlage für das induktive Erwärmen bildet das von Michael FARADAY formulierte Induktionsgesetz, welches den Einfluss eines Magnetfeldes auf einen elektrisch leitenden Probenkörper beschreibt. Wird ein magnetisches Wechselfeld in einem elektrisch leitenden Körper induziert, entsteht ein elektrischer Strom, welcher messbar ist. Das Faraday'sche Induktionsgesetz ist nachfolgend dargestellt:

$$U_{ind} = -N \cdot \frac{d\phi}{dt} = -\left(\mu_r \cdot \mu_0 \cdot A \cdot \frac{N^2}{l}\right) \cdot \frac{dI}{dt} = -L \cdot \frac{dI}{dt} \quad (38)$$

mit	$U_{ind}$	=	induzierte Spannung / V
	$N$	=	Windungszahl der Spule / a. u.
	$\phi$	=	magnetischer Fluss / Wb = V · s
	$t$	=	Zeit / s
	$\mu_r$	=	magnetische Suszeptibilität / m <sup>3</sup> · mol <sup>-1</sup> (materialabhängig)
	$\mu_0$	=	magnetische Feldkonstante / H · m <sup>-1</sup>
	$A$	=	Spulenfläche / m <sup>2</sup>
	$l$	=	Spulenlänge / m
	$I$	=	Stromstärke / A
	$L$	=	Selbstinduktionskoeffizient / H

Stellt man sich diesen elektrischen Strom visuell vor, würde er in geschlossenen Bahnen um den Probenkörper herum anzutreffen sein. Aufgrund dieser Tatsache wird dieser Strom in der Literatur auch oft als Wirbelstrom bezeichnet (Verlauf gemäß LENZ'scher Regel). James Prescott JOULE zeigte bereits, dass dieser elektrische Wirbelstrom eine Erwärmung des Probenkörpers bewirkt:

$$Q = P \cdot \Delta t$$

mit  $P = U \cdot I$  und  $U = R \cdot I$

$$Q = R \cdot I^2 \cdot \Delta t \quad (39)$$

mit	$Q$	=	entstehende Wärme / J
	$P$	=	elektrische Leistung / W
	$t$	=	Zeit / s
	$U$	=	Spannung / V
	$I$	=	Stromstärke / A
	$R$	=	OHM'sche Widerstandskomponente der Werkstückimpedanz / $\Omega$

Die Erwärmung gemäß dem Joule'schen Gesetz macht man sich bei der induktiven Erwärmung zunutze, da die Wärme direkt im Werkstück selbst erzeugt wird. Nachfolgende Tabelle zeigt die Leistungsdichten einiger Wärmeübertragungsmechanismen, die bereits aus Kapitel 2.6.2 bekannt sind.

**Tabelle 4:** Leistungsdichten ausgewählter Wärmeübertragungsmechanismen.

Wärmeübertragungs- mechanismen	Beispiele	Leistungsdichten $\text{W} \cdot \text{cm}^2$
Konvektion	Molekularbewegung	$\sim 0,5$
Wärmestrahlung	Widerstandsofen	$\sim 8$
Wärmeleitung	Kochplatte, Salzbad	$\sim 20$
Flamme	Bunsenbrenner	$\sim 1000$
Induktionserwärmung	Hochfrequenz-Induktionsofen	$\sim 30000$

### 3.4.2. Apparativer Aufbau

Materialien mit einer ausreichend hohen elektrischen Leitfähigkeit wie beispielsweise Tantal oder Graphit sind dazu geeignet, mit Hilfe eines Hochfrequenz-Induktionsofens direkt erwärmt zu werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei baugleiche Induktionsöfen verwendet. Die Hochfrequenz-Generatoren wurden dabei von der Firma Hüttinger Elektronik GmbH & Co. KG bezogen. Es handelt sich um die Modelle Trumpf TruHeat HF 5010 bzw. Axio 10/450, die beide dieselben Betriebsparameter besitzen, welche in Tabelle 5 gezeigt sind.

**Tabelle 5:** Betriebsparameter des Hochfrequenz-Generators.

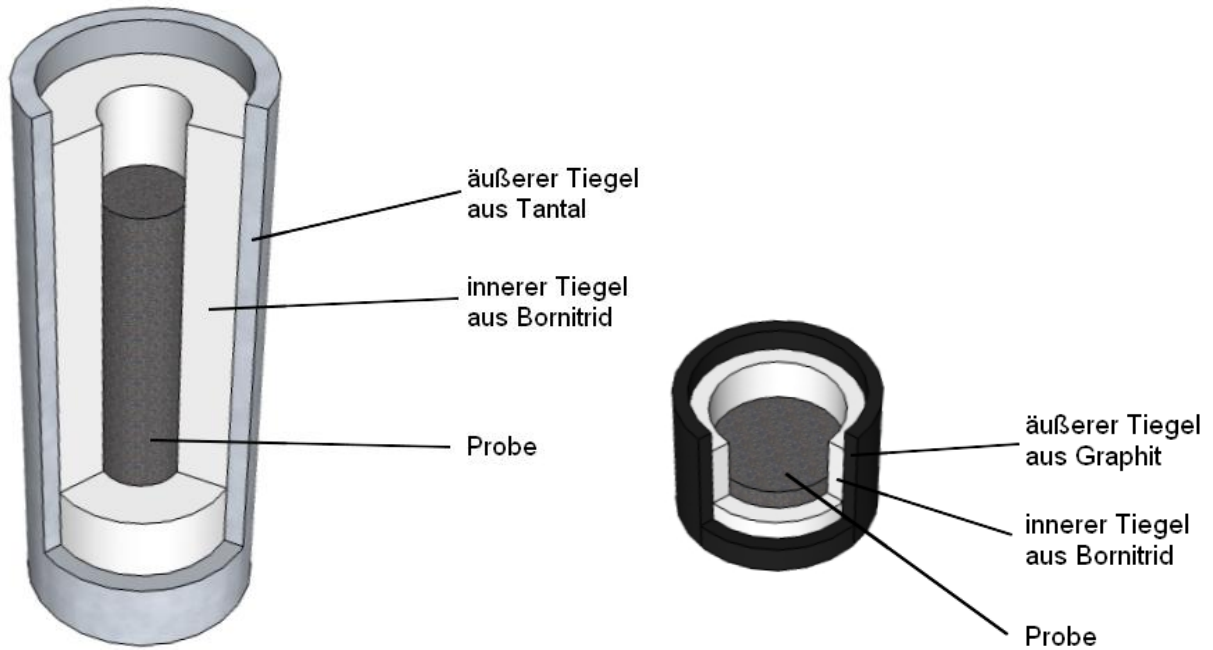
Generatormodell	Trumpf TruHeat HF 5010 bzw. Axio 10/450
Ausgangsleistung	10 kW
Arbeitsfrequenz	50 bis 450 kHz
Anschlussleistung	12,5 kW
Spannungsversorgung	3 x 400 V, 50 Hz

Hauptbestandteile eines Hochfrequenz-Induktionsofens sind der Hochfrequenz-Generator, der Außenkreis, der Induktor und der Glasreaktor. Der aus Kupfer bestehende Induktor ist spulenförmig aufgebaut und besitzt vier bzw. fünf Windungen. Er ist, wie alle Einzelbauteile des Induktionsofens bis auf den Reaktor, an einen unabhängigen Kühlwasseranschluss angeschlossen. Dieser besitzt eine Kühlwasserleistung von etwa 250 - 300 Liter/Stunde bei einer Temperatur von etwa 20 °C. Der Kühlwasserfluss wird über Schwebekörper-Durchflussmesser mit Magnetschwebekörpern reguliert und überwacht. Dieses System liefert

---

den großen Vorteil, dass bei Problemen mit der Kühlwasserversorgung diese über Magnetventile unterbrochen werden kann, während gleichzeitig der Hochfrequenz-Generator vom Starkstromnetz getrennt wird. Dadurch ist eine schnelle Notfall-Abschaltung des Induktionsofens gewährleistet.

Der Reaktor des Ofens besteht aus einem Quarzglasrohr und ist mit einer Schutzgasanlage verbunden. Damit kann der Ofen unter Schutzgas- oder Vakuum-Bedingungen betrieben werden. Der Reaktor ist im Gegensatz zu allen anderen Bauteilen des Ofens nicht mit der Kühlwasserversorgung verbunden, sondern wird separat über eine Luftkühlung gekühlt. Dafür befindet sich unterhalb des Reaktors ein Luftkühler, dessen Leistung je nach benötigtem Temperaturbereich variiert werden kann. Um die Proben sicher im Quarzglasreaktor platzieren zu können, befinden sich in diesem so genannte Abstandshalter, welche aus Bornitrid gefertigt sind. Diese werden benötigt, um die Probe auf die Höhe der Induktionsspule zu bringen, da nur in diesem Bereich eine Erhitzung der Probe möglich ist. Bornitrid-Bauteile haben den großen Vorteil, dass sie äußerst hochtemperaturstabil sind und einfach über mechanische Behandlung in die geometrische Form gebracht werden können, in denen der Abstandshalter benötigt wird. Außerdem geht Bornitrid mit den Tiegelmaterialien Tantal bzw. Graphit keine Reaktionen bei höheren Temperaturen ein. Je nach Probe, welche im Hochfrequenz-Induktionsofen behandelt werden soll, kann der Aufbau im Reaktor variieren. Abbildung 14 verdeutlicht die beiden am häufigsten genutzten Tiegel-Kombinationen.



**Abbildung 14:** Verwendung von Tiegeln im Hochfrequenz-Induktionsofen [30].

Zum einen können Pulver mit oder ohne Bornitrid-Innentiegel in einen Tantal Tiegel gegeben werden. In diesem Fall koppelt der Tantal Tiegel mit dem induktiv erzeugten Feld des Generators und das führt zur Erwärmung der Probe. Zum anderen können Presslinge mit oder ohne Bornitrid-Innentiegel in einen Graphittiegel gegeben werden. In diesem Fall wird die Erwärmung durch die Kopplung des Graphits mit dem induktiven Feld verursacht. Je nach Probe muss entschieden werden, welches der beiden Tiegelmaterien sich besser für die entsprechende Umsetzung eignet. Dabei müssen Aspekte wie chemische Reaktionen mit dem Tiegelmateriel oder benötigter Temperaturbereich mit einbezogen werden. Bei der Verwendung von Tantal Tiegeln müssen zudem spezielle Probenhalter, welche ebenfalls aus Tantal gefertigt sind, benutzt werden, um ein Umfallen des dünnen Tantal Tiegels mit der pulverförmigen Probe zu vermeiden. Durch die Wahl des Außentiegelmateriels sowie des Aufbaus im Reaktor ist die Geometrie der Probenkörper limitiert. Es können nur Tiegel mit einem maximalen Durchmesser von 15 Millimeter verwendet werden, da bei zu großen Tiegeln der Abstand zwischen den Tiegeln und der Wand des Quarzglasreaktors zu klein wird. Da bei der induktiven Erwärmung Temperaturen von über 2400 °C erreicht werden können, kann es durch einen zu kleinen Abstand zur Reaktorwand zur Beschädigung, im schlimmsten Fall zum Schmelzen dieser kommen. Für Anwendungen mit Tiegeln größeren Durchmessers kann der Induktionsofen umgebaut werden. Dabei wird der luftgekühlte Reaktor durch einen

---

wassergekühlten ersetzt. Dieser besitzt einen größeren Durchmesser und gestattet den Einsatz größerer Tiegel. Jedoch ist er auf eine Temperatur von maximal 1900 °C limitiert, da sich sonst das Kühlwasser zu stark erhitzt.

Die Temperaturkontrolle erfolgt über ein Hochtemperatur-Pyrometer. Dieses wird vor dem Heizvorgang so auf das Außentiegelmaterial gerichtet, dass es zwischen den Windungen der Induktionsspule direkt auf die Oberfläche des Tiegels zeigt. Für eine erleichterte Justierung befindet sich ein Markierlaser am Pyrometer, der eine einfache optische Ausrichtung auf den Tiegel ermöglicht. Das Pyrometer, welches für den Hochtemperaturbereich ausgelegt ist, detektiert erst Temperaturen ab 750 °C. Es ist darauf zu achten, dass für verschiedene Tiegelmateriale die passenden Emissionsgrade eingestellt werden. Für Tantal wird ein Wert von ca. 0,25 verwendet, während für Graphit ein Wert von ca. 0,85 angenommen wird. Für die Steuerung des Ofens über den Hochfrequenz-Generator ist dieser über eine Schnittstelle mit einem Computer verbunden. Damit kann über ein eigens dafür vorgesehenes Programm auf LabView-Basis der Ofen sehr einfach gesteuert werden. Temperaturprogramme können sowohl manuell als auch über programmierte Rampen gefahren werden. Außerdem besteht auch im Programm die Möglichkeit, den Ofen über eine Notfall-Abschaltung herunterzufahren. Abbildung 15 zeigt einen Hochfrequenz-Induktionsofen mit Luftkühlung im Betriebszustand.



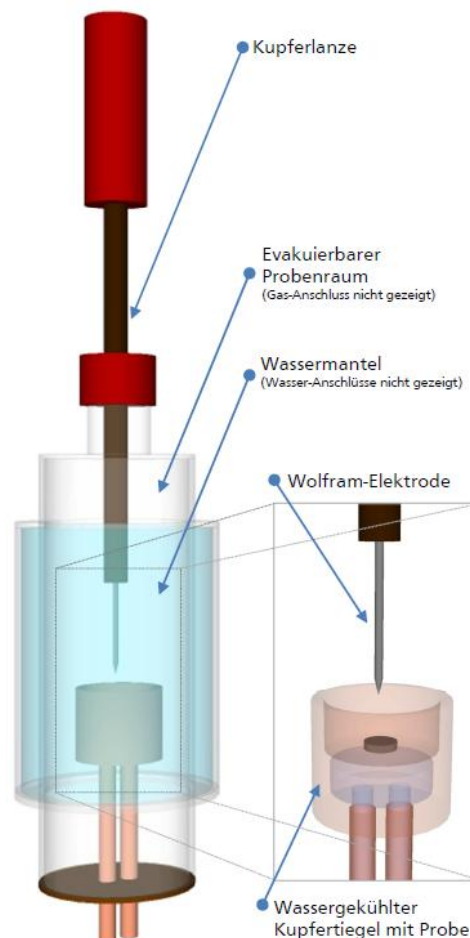


Abbildung 15: Hochfrequenz-Induktionsofen mit Luftkühlung.

### 3.5. Lichtbogenofen

Für die Synthese von Boriden oder Borcarbiden werden hohe Temperaturen benötigt. Dazu sind neben den induktiven Heizverfahren vor allem Lichtbogenöfen von großem Vorteil. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein elektrischer Lichtbogenofen verwendet. Die Steuerung dieses Ofens erfolgte über einen handelsüblichen Schweißgleichrichter mit einer Hochfrequenz-Zündvorrichtung der Firma Fronius/Neuhof-Dorfborn, Modell Transtig 1600. Mit diesem sind Stromstärken von bis zu 160 A realisierbar. Die Kontrolle über die Zündung des elektrischen Lichtbogens sowie über die Stromstärke erfolgt über ein separat angeschlossenes Fußpedal. Durch dieses Pedal ist gleichzeitig ein Schutzmechanismus gewährleistet, da eine maximale Stromstärke vorgegeben werden kann. Außerdem kann dadurch während des gesamten Schmelzvorgangs die Stromstärke variiert werden. Für die Umsetzung in der Praxis hat dies einen Vorteil: Proben können mittels geringer Stromstärke an der Oberfläche geschmolzen werden, bevor im selben Schmelzvorgang mit einer höheren Stromstärke ein vollständiges Aufschmelzen der Probe erreicht wird. Darüber hinaus kann durch die Variation der Stromstärke Spannungsrissen, welche beim Abkühlen der Probe auftreten können, teilweise entgegengewirkt werden, da durch langsame Verringerung der Stromstärke Einfluss auf die Abkühlrate genommen werden kann.

Hauptbestandteil des elektrischen Lichtbogenofens ist der aus doppelwandigem Borsilicat-Glas bestehende Reaktor, welcher im Bereich der eingebauten Probe sowie der Schweißnadel wassergekühlt ist. Auf der Innenseite des Reaktors wird vor Beginn des Schmelzvorgangs ein passendes und austauschbares Quarzglasrohr platziert, welches zum einen zur Hitzeabschirmung dient und zum anderen den Reaktor vor umherfliegenden heißen Probenkörper schützt. Abbildung 16 zeigt den schematischen Aufbau des elektrischen Lichtbogenofens mit allen relevanten Bauteilen.

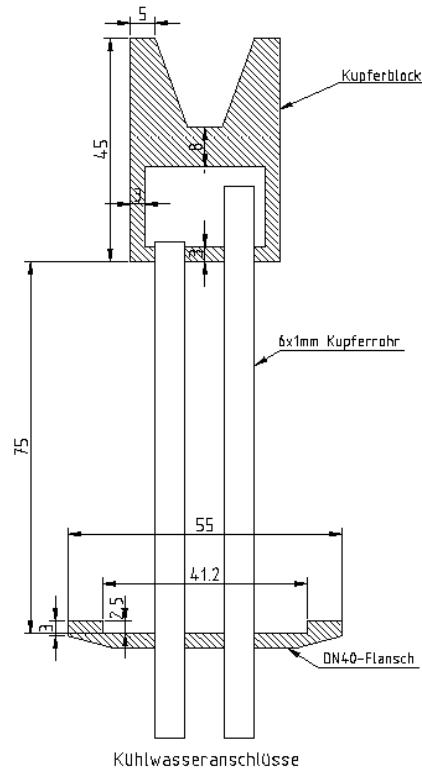


**Abbildung 16:** Schematischer Aufbau des elektrischen Lichtbogenofens [30].

Um geeignete Reaktionsbedingungen während des Schmelzvorgangs zu gewährleisten, ist der Lichtbogenofen mit einer Schutzgasanlage (vergleiche Kapitel 3.2) verbunden. Dadurch kann die Probenkammer nach dem Einbau der Probe evakuiert und mit Schutzgas (hochreines und trockenes Argongas) gespült werden, um unter Ausschluss von Luftsauerstoff und -feuchte arbeiten zu können. Dieser Vorgang wird bis zu dreimal wiederholt, um geeignete Bedingungen zu erreichen. Außerdem muss ein Inertgasdruck von 0,7 – 0,8 bar eingestellt

werden, da sonst kein elektrischer Lichtbogen gezündet werden kann. Grundvoraussetzung für die Zündung ist das Vorhandensein von ionisierbaren Gasatomen. Zudem ist darauf zu achten, dass der Inertgasdruck nicht zu hoch eingestellt wird, da sich während des Schmelzvorgangs auch das Inertgas merklich erhitzt und eine Volumenausdehnung zeigt. Es wird ein geringerer Druck als der Umgebungsdruck verwendet, um einen entstehenden Überdruck in der Glasapparatur zu vermeiden.

Kernbauteil des elektrischen Lichtbogenofens ist der wassergekühlte Kupfertiegel (Abbildung 17). Auf diesem wird die Probe, meist in Form eines Presslings, platziert, die im Anschluss mit dem Lichtbogen behandelt werden soll. Der Kupfertiegel, welcher durch tragende Kupferrohre mit dem Kühlwassersystem verbunden ist, ist an den Gleichrichter angeschlossen und fungiert folglich auch als Elektrode (Kathode). Verunreinigungen, welche während dem Schmelzvorgang durch den Kupfertiegel verursacht werden könnten, können fast vollständig ausgeschlossen werden, da zum einen der Kupfertiegel permanent wassergekühlt wird und zum anderen Kupfer eine hervorragende Wärmeleitfähigkeit aufweist, sodass entstehende Wärmemengen abgeführt werden.



**Abbildung 17:** Abmessungen des wassergekühlten Kupfertiegels [31].

---

Das letzte wichtige Bauteil, welches beim Aufbau eines elektrischen Lichtbogenofens von großer Bedeutung ist, ist die Anode. Dargestellt wird diese durch eine austauschbare Wolframschweißnadel, welche über eine Kupferlanze mit der Hand frei über die aufzuschmelzende Probe bewegt werden kann. Da somit ein freies Arbeiten über die gesamte Probenoberfläche ermöglicht wird, ist ein homogenes Aufschmelzen der Probe gewährleistet. Wie bereits erwähnt, eignen sich Lichtbogenanlagen hervorragend für Synthesen, bei denen hohe Reaktionstemperaturen benötigt werden. Es ist dabei möglich, unter idealen Bedingungen Temperaturen von etwa 3500 °C zu erreichen. Dazu ist es aber besonders wichtig, dass der generierte elektrische Lichtbogen direkt in den Probenkörper eindringt und nicht in das umliegende Tiegelmateriale. Hierzu ist es notwendig, dass die Probe selbst eine ausreichend hohe elektrische Leitfähigkeit aufweist, um mit dem elektrischen Lichtbogen in Kontakt treten zu können.

Zu den Vorteilen von Lichtbogenanwendungen zählt beispielsweise der sehr einfache apparatetechnische Aufbau eines Lichtbogenofens im Gegensatz zu anderen Hochtemperaturöfen. Der Austausch von defekten oder schmutzigen Teilen sowie die Reinigung der gesamten Apparatur ist deutlich einfacher. Dies ist gleichzeitig auch mit geringeren Kosten verbunden, so dass ein elektrischer Lichtbogenofen relativ preiswert betrieben werden kann. Aufgrund der sehr hohen Temperaturen, welche mit diesem Ofen erreicht werden können, laufen viele Reaktionen in der Schmelze ab. Das Produkt liegt als erstarrte Schmelzperle vor. Synthesen in der Schmelze erfordern kürzere Reaktionsdauern als Festkörpersynthesen, die in der Regel sehr langsam verlaufen. Eine schnelle Abschaltung in Notfällen sowie ein leichte Umrüstung ist ohne weiteres möglich. Beispielsweise kann der klassische Kupfertiegel durch einen Aufsatz ausgetauscht werden, der es ermöglicht, Tantal-Tiegel einzubauen, welche dann unter Schutzgasbedingungen gasdicht verschlossen werden, um im Anschluss beispielsweise im Hochfrequenz-Induktionsofen behandelt zu werden. Die Tatsache, dass der Kupfertiegel permanent wassergekühlt ist, lässt zu, dass sehr einfach abgeschreckte Phasen hergestellt werden können.

Neben den genannten Vorteilen weist der elektrische Lichtbogenofen ebenso einige Nachteile auf. Wie bereits erwähnt, können sehr hohe Temperaturen erreicht werden, die jedoch sehr schlecht regulierbar sind. Daher kann es passieren, dass Komponenten der Probe schlagartig verdampfen und somit die Zusammensetzung der Reaktionsmischung verändert wird. Daher sind Substanzen mit niedrigen Siedepunkten oder hohen Dampfdrücken für Lichtbogenanwendungen ungeeignet. Das sehr schnelle Abkühlen bzw. Abschrecken der

erhaltenen Schmelzperlen kann in manchen Fällen zu starken Spannungen innerhalb der Probe und somit zu Rissen führen. Außerdem können in seltenen Fällen durch Spannungsrisse sehr heiße Stücke der Probe gegen die Reaktorwand springen und diese beschädigen. Daher ist die Benutzung von Quarzglasinnenrohren von großer Bedeutung. Die Verwendung der Wolframschweißnadeln kann bei unsorgfältigem Arbeiten zu Verunreinigungen führen. Sie müssen im Normalfall einige Millimeter über der Probe positioniert werden, um das Eindringen des elektrischen Lichtbogens zu garantieren. Ist die Schweißnadel zu nah am Probenkörper, kann es beim Aufschmelzvorgang zum Kontakt zwischen Schweißnadel und Probe kommen, was bei den hohen Temperaturen zur direkten Verunreinigung dieser führt. Bei diesen kann es sich um Wolframboride bzw. -carbide handeln.

### 3.6. Spark Plasma Sintering

Das Spark Plasma Sintering (kurz *SPS*) [32] genannt, beschreibt ein Sinterverfahren, welches zur Kompaktierung pulverförmiger Proben dient. Dieses Verfahren ist bei der Herstellung hochdichter Probenkörper unumgänglich und hat in den letzten Jahren stark an Bedeutung gewonnen. Nachfolgende Graphik zeigt, welchen Stellenwert das Spark Plasma Sintering unter herkömmlichen Sinterverfahren hat. Es lässt sich erkennen, dass ein Anteil von zwei Dritteln der Sintertechnologien auf SPS-Methoden beruhen. Der Begriff „Plasma“ wird in der Literatur sehr kritisch aufgefasst, da es bisher keinen Nachweis für ein entstehendes Plasma bei diesem Sinterverfahren gibt.

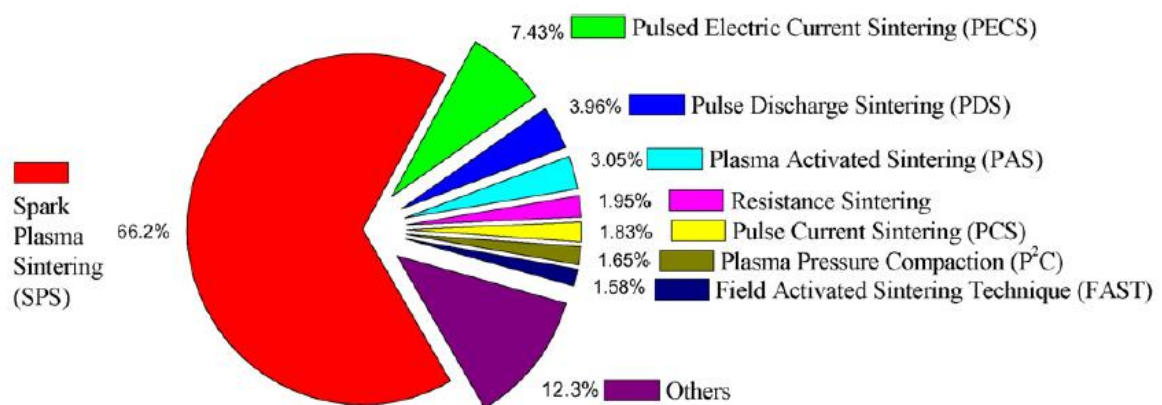
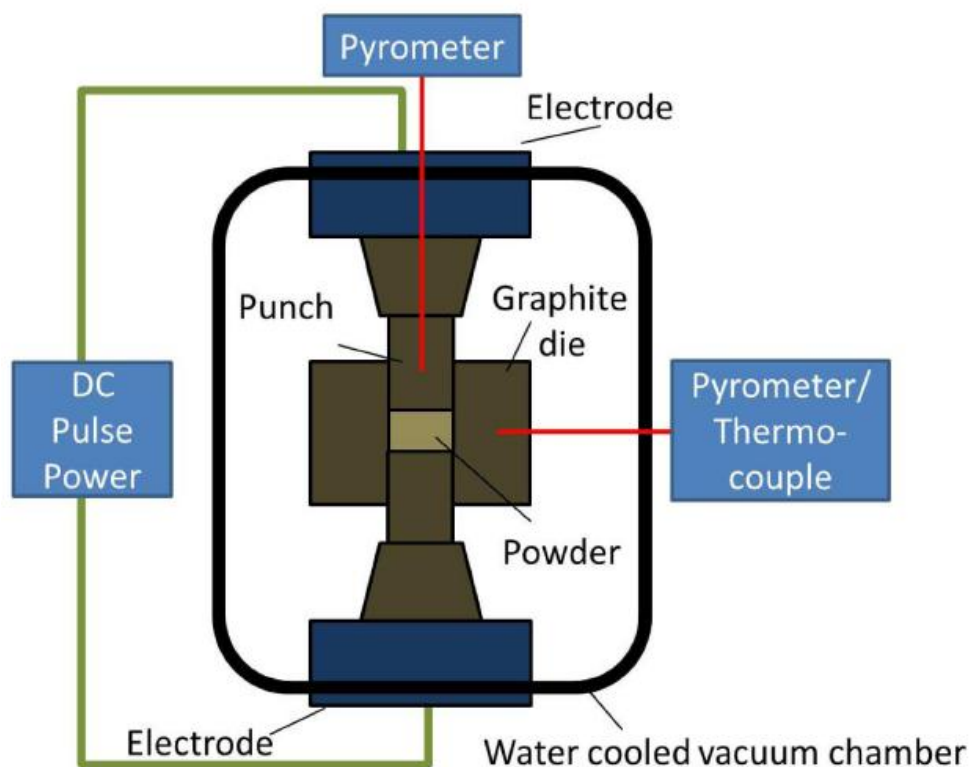


Abbildung 18: Verteilung verschiedener Sintertechnologien [33].

Beim Spark Plasma Sintering wird auf die Probe ein Pressdruck ausgeübt, während gleichzeitig ein Temperaturprogramm durchlaufen wird. An das Presswerkzeug, welches aus



reinem und leitfähigem Graphit besteht, wird über die ebenfalls aus Graphit bestehenden Pressstempel eine gepulste Gleichspannung angelegt. Als Folge wird ein elektrischer Strom erzeugt, welcher durch das zu kompaktierende Material fließt, falls dieses eine genügend hohe Leitfähigkeit aufweist. Zum selben Zeitpunkt fließt der selbe Strom auch durch die aus Graphit gefertigten Teile des Presswerkzeuges (Pressstempel und Matrize). Bestehen das Probenpulver aus keramischen und nichtleitenden Materialien, ist kein Stromfluss durch dieses möglich, so dass die Erwärmung des Pulvers ausschließlich durch JOULE'sche Erwärmung erfolgt, die durch die aus Graphit gefertigten Presswerkzeuge freigesetzt wird. Ein wichtiger Aspekt des Spark Plasma Sintering besteht darin, dass mit einem gepulsten Stromfluss gearbeitet wird, welcher das Presswerkzeug und das zu verdichtende Material passiert. Die verwendete Pulsdauer liegt dabei im Millisekunden-Bereich. Ein besonderer Vorteil liegt darin, dass der gesamte Verdichtungsprozess in einem einzigen Presswerkzeug durchgeführt werden kann, an welches ein Druck von bis zu 100 MPa angelegt wird. Aus diesem Grund wird das SPS-Verfahren in die Kategorie des uniaxialen Heißpressens eingeordnet, wobei in der Literatur auch oft die Bezeichnung des "Drucksinterns" angetroffen wird. Nachfolgende Graphik zeigt den schematischen Aufbau eines SPS-Experiments.



**Abbildung 19:** Schematischer Aufbau eines SPS-Experiments [34].

Abbildung 19 zeigt den Aufbau eines klassischen SPS-Experiments. Das Pulver, welches zu einem verdichteten Werkstück geformt werden soll (klassischerweise zylindrische Scheiben mit einem Durchmesser zwischen 10 und 15 mm), wird in ein Graphit-Presswerkzeug gegeben. Dieses besteht aus einer Matrize (auch Hohlzylinder, englisch: "die", genannt) und zwei dazu passgenauen Pressstempeln (englisch: "punch"). Die pulverförmige und zu kompaktierende Substanz wird zwischen die beiden Pressstempel gefüllt. Je nach Substanzklasse werden unterschiedliche Presswerkzeuge benutzt. Im Rahmen dieser Arbeit wurden ausschließlich hochschmelzende und sehr harte keramische Materialien verwendet. Um Risse innerhalb des geformten Werkstückes zu vermeiden, werden zwischen den einzelnen Bauteilen des Presswerkzeuges Graphitfolien platziert (Dicke 0,2 mm). Dies hat den Vorteil, dass einerseits das Presswerkzeug geschützt und andererseits ein flexibler Puffer eingebaut wird, welcher eine Rissbildung beim Abkühlen der Probe verhindert. Der Einsatz dieser Graphitfolien wurde dabei empirisch und probenspezifisch gewählt. Ein gängiges Vorgehen war dabei der Einsatz einer Schicht Graphitfolie zum Auskleiden des Hohlzylinders und je zwei Schichten Graphitfolie zwischen den passgenauen Pressstempeln und des Pulvermaterials. Nachdem das Presswerkzeug mit dem Pulver befüllt worden ist, wird es mit einem Graphitfilz versehen. Dieser Filz hat den Vorteil, dass die erzeugte Wärme nicht so schnell vom Werkstück abgeleitet wird. Daher können bei gleicher SPS-Leistung deutlich höhere Temperaturen erreicht werden (beispielsweise: ohne Filz: 80 % SPS-Leistung entspricht etwa 1600 °C, mit Filz: 80 % SPS-Leistung entspricht etwa 1800 °C). Beim Verdichten von hochschmelzenden keramischen Materialien ist somit der Einsatz von Graphitfilz unumgänglich. Ein kleiner fensterförmiger Einschnitt in das Filz erlaubt die Temperaturüberwachung. Das Graphit-Werkzeug wird nun in der Vakuumkammer der SPS-Apparatur platziert. Von höchster Wichtigkeit ist dabei der korrekte Einbau. Das Presswerkzeug wird auf Graphit-Abstandshalter gestellt, welche die Strecke zwischen den Pressstempeln des Werkzeugs und den hydraulischen Pressauslegern der Apparatur überbrücken. Um einen fehlerfreien Pressvorgang zu gewährleisten, müssen sowohl Presswerkzeug als auch Abstandshalter zentral positioniert werden. Nachdem alle Bauteile in die korrekte Position gebracht wurden, können die hydraulischen Pressausleger der Apparatur manuell zusammengefahren werden, bis sich kein Bauteil mehr frei bewegt. Anschließend wird die wassergekühlte Vakuumkammer verschlossen und evakuiert.

Die Temperaturüberwachung während des Pressvorganges kann auf zwei unterschiedliche Arten erfolgen. Werden Temperaturen unterhalb 1000 °C benötigt, kann ein Thermoelement

---

verwendet werden, welches in eine kleine Bohrung, die sich an der Matrize befindet, eingeführt wird. Für höhere Temperaturen über 1000 °C wird ein Pyrometer verwendet. Dieses wird vor der Vakuumkammer positioniert und auf den fensterförmigen Ausschnitt des Graphitfilzes gerichtet. Dieser Ausschnitt legt einen kleinen Bereich der Pressmatrize frei, so dass die Temperatur an der Oberfläche der Matrize gemessen wird. Das Pyrometer liefert den Vorteil, dass höhere Temperaturen gemessen und kontrolliert werden können, jedoch kann es erst Temperaturen ab 575 °C erfassen.

Nachdem auch die Temperaturüberwachung eingestellt ist, kann der eigentliche Pressvorgang gestartet werden. Dazu wird ein Ausgangsdruck von 30 MPa gewählt, welcher dann im weiteren Verlauf der Pressvorganges auf den gewünschten Maximaldruck von beispielsweise 100 MPa erhöht wird. Der Maximaldruck wird dabei nicht von Beginn an angelegt, da es sonst zum Bruch des Graphitwerkzeuges kommen kann. Graphit weist bei höheren Temperaturen eine stärkere Zug- und Biegefestigkeit auf als bei Raumtemperatur. Daher wird der Maximaldruck bei keramischen Systemen erst ab einer Temperatur von etwa 1000 °C angelegt. Der gesamte Pressvorgang wird mittels einer Computer-Software, welche vom Hersteller der SPS-Apparatur zur Verfügung gestellt wird, überwacht. Dabei werden alle Parameter wie SPS-Leistung, Temperatur, Vakuum, Stempelweg und die Presszeit aufgezeichnet. Daraus lässt sich dann der Pressvorgang reproduzieren. Bei neuen Materialien wird in der Regel das Pressprogramm manuell gefahren, da man so auftretenden Problemen schneller entgegenwirken kann. Ist ein Programm für eine bestimmte Substanzklasse bereits mehrmals erfolgreich durchlaufen worden, kann auch ein Temperaturprogramm für eine Automatisierung in die SPS-Apparatur eingespeichert werden, um den Aufwand des manuellen Pressens zu reduzieren.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine SPS-Apparatur des Typs Dr. SinterLAB Spark Plasma Sintering System Modell SPS-211Lx der Firma Fuji Electronic Industrial CO., LTD, Japan, verwendet. Diese ist nachfolgend abgebildet.





**Abbildung 20:** SPS-Apparatur des Typs Dr. SinterLAB Spark Plasma Sintering System Modell SPS-211Lx der Firma Fuji Electronic Industrial CO., LTD, Japan [35].

---

## 4. Charakterisierungsmethoden

---

### 4.1. Kernresonanzspektroskopie

#### 4.1.1. Physikalische Grundlagen

Grundlage für das Messprinzip der Kernresonanzspektroskopie (*nuclear magnetic resonance*, NMR) [36] ist die Änderung des Kernspinzustandes eines Atomkerns, welcher in ein künstlich erzeugtes Magnetfeld eingebracht wird. Der Atomkern, welcher ausschlaggebend für die Kernresonanzspektroskopie ist, besitzt ein magnetisches Moment, den Kernspin. Der als kugelförmig angenommene Atomkern rotiert in der klassischen Betrachtungsweise um die Kernachse. Quantenmechanisch beschrieben ist der Drehimpuls eines Atomkerns gequantelt. Dieser Zusammenhang ist nachfolgender Beziehung zu entnehmen.

$$\vec{p} = \frac{h}{2\pi} \cdot \sqrt{l \cdot (l + 1)} \quad (40)$$

mit	$\vec{p}$	=	Eigendrehimpuls des Kerns / a. u.
	$h$	=	Planck'sche Wirkungsquantum / J · s
	$l$	=	Kernspinquantenzahl / a. u.

Die Kernspinquantenzahl  $l$  ist dabei ein Maß für diese beschriebene Drehbewegung. Bei näherer Betrachtung dieses Sachverhaltes müssen drei gesonderte Fälle unterschieden werden. Der erste Fall tritt auf, wenn Atomkerne eine gerade Anzahl an Neutronen und Protonen besitzen. Dadurch nimmt der Betrag der Kernspinquantenzahl den Wert 0 an. Im zweiten Fall besitzen Atomkerne eine gerade Anzahl an Neutronen und eine ungerade Anzahl an Protonen, oder umgekehrt. Die Kernspinquantenzahl erreicht dann Werte von  $l = 1/2, 3/2$  oder  $5/2$ . Im dritten und letzten Fall besitzen die Atomkerne eine ungerade Anzahl und Neutronen und Protonen. Demzufolge nimmt  $l$  den Wert 1 an.

Verwendbar für die Kernresonanzspektroskopie sind dabei Kerne, die eine halbzahlige Kernspinquantenzahl  $l$  aufweisen, wie zum Beispiel:

$$l = 1/2 \text{ für } ^1\text{H-NMR}$$

$$l = 1/2 \text{ für } ^{13}\text{C-NMR}$$

$$l = 3/2 \text{ für } ^{11}\text{B-NMR}$$

$$l = 5/2 \text{ für } ^{27}\text{Al-NMR}$$

$$l = 7/2 \text{ für } ^{43}\text{Ca-NMR}$$

$^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR stellen in der organischen Chemie die wichtigsten Charakterisierungsmethoden dar. Mit dem Kerndrehimpuls  $\vec{p}$  ist gleichzeitig das magnetische Moment  $\vec{\mu}$  verknüpft. Diese beiden vektoriellen Größen sind über die gyromagnetische Konstante  $\gamma$  verbunden.

$$\vec{\mu} = \gamma \cdot \vec{p} \quad (41)$$

Die gyromagnetische Konstante nimmt für jedes chemische Isotop einen anderen Wert an und ist eine Naturkonstante. Sie beschreibt die Nachweisempfindlichkeit eines Atomkerns in der Kernresonanzspektroskopie. Nimmt  $\gamma$  einen hohen Wert an, wird der Nachweis des Atomkerns als empfindlich bezeichnet, während kleine Werte die Nachweisempfindlichkeit herabsetzen. Werden diese Atomkerne in ein Magnetfeld eingebracht, so richten sich die Kernspins entlang des Magnetfeldes  $\vec{B}$  aus. Wie sich die Kernspins ausrichten und orientieren, ist wiederum von der Kernspinquantenzahl  $l$  abhängig. Die magnetische Quantenzahl des Drehimpulses  $m_s$  beschreibt die Orientierung des Kernspins. Beispielsweise nimmt die magnetische Quantenzahl für  $l = 1$  die Werte  $m_s = \pm 1/2$  an und lässt somit zwei mögliche Orientierungen zu.

Bei der Kernresonanzspektroskopie werden in der Praxis Radiowellen senkrecht zum stationären Magnetfeld eingestrahlt. Grund dafür ist, dass man versucht, die Kernspins der Atomkerne aus ihrer Gleichgewichtslage zu bringen. Dadurch wird eine Störung realisiert, welche die Kernspins, die sich in erster Näherung wie physikalische Kreisel verhalten, in eine so genannte Präzessionsbewegung versetzt. Diese Bewegung erfolgt um eine Achse, die parallel zum stationären Magnetfeld ist. Allgemein wird die Präzessionsbewegung als Richtungsänderung eines rotierenden Körpers definiert, wenn äußere Kräfte ein Drehmoment auf diesen Körper ausüben. Zum einen hängt die Frequenz dieses Bewegungsprozesses von der Stärke des generierten Magnetfeldes und zum anderen von der Atomsorte ab. Wird die Probe nun innerhalb einer Drahtspule positioniert, induzieren die rotierenden Kernspins der jeweiligen Atome eine Wechselspannung. Diese kann nun detektiert und im Anschluss in ein

---

so genanntes NMR-Signal umgewandelt werden. Die Umwandlung erfolgt dadurch, dass mit Hilfe eines elektromagnetischen Impulses von sehr kurzer Lebensdauer alle Frequenzen zum selben Zeitpunkt angeregt werden. Als Folge dessen relaxieren alle Kerne und ein *FID*-Signal, *free induction decay*, wird registriert. Dieses FID-Signal ist gleichbedeutend mit der Detektion eines Zeitsignals. Mit Hilfe einer geeigneten mathematischen FOURIER-Transformation erlangt man aus den FID-Signalen interpretierbare Kernresonanz-Spektren, kurz NMR-Spektren. Diese sind für die untersuchten Substanzen eindeutig und lassen sich anhand der Frequenzsignale bzw. chemischen Verschiebungen charakterisieren.

#### **4.1.2. $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektroskopie und Probenpräparation**

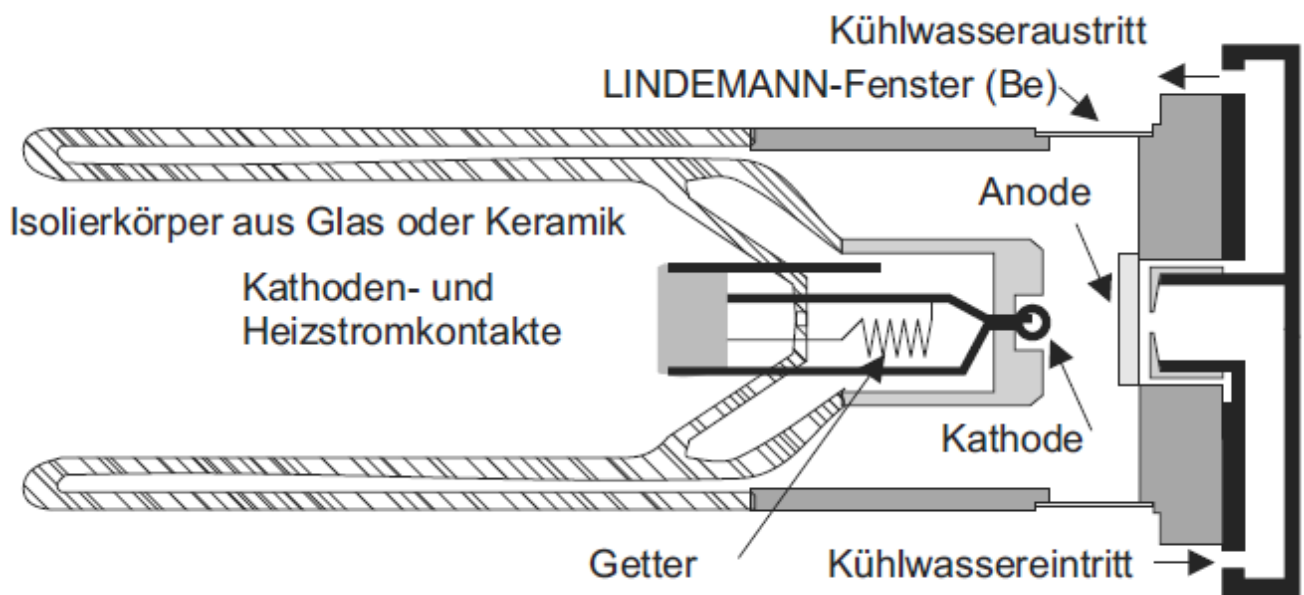
Im Rahmen dieser Arbeit wurden  $^{11}\text{B}$ -Kernresonanzspektren aufgenommen. Dazu wurde die Tatsache ausgenutzt, dass Bor-Kerne des Isotops  $^{11}\text{B}$  eine Kernspinnquantenzahl von  $3/2$  besitzen und somit mit der Kernresonanzspektroskopie detektierbar sind. Mit Hilfe dieser Charakterisierungsmethode ist man in der Lage, Aussagen über die chemische Umgebung der Bor-Kerne zu treffen. Dies war vor allem für die Analyse von borhaltigen organischen Molekülen nützlich, welche als Precursor-Materialien für die Herstellung von Borcarbiden synthetisiert wurden. Für die Aufnahme eines Bor-NMR-Spektrums wurden etwa 0,2 mL der Analysensubstanz in 1 mL des deuterierten Lösungsmittels Chloroform,  $\text{CDCl}_3$ , gelöst und unter Schutzgasbedingungen in ein NMR-Röhrchen gegeben. Es ist darauf zu achten, dass sich die Lösung homogen im Röhrchen verteilt. Da die meisten NMR-Röhrchen aus Borosilicatglas bestehen und NMR-Signale durch das im Glas enthaltene Bortrioxid hervorgerufen werden können, welche das Messergebnis beeinflussen können, sind Bor-Signale durch das verwendete NMR-Röhrchen nur sehr schwer zu vermeiden. Für die Messungen im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Forschungsspektrometer der Firma Bruker DRX 500 der Technischen Universität Darmstadt verwendet. Alle Experimente wurden bei 500 MHz und Raumtemperatur durchgeführt.

### **4.2. Röntgenbeugung**

#### **4.2.1. Erzeugung von Röntgenstrahlung**

Grundlage für die Röntgenbeugung [15, 37] ist die Erzeugung von monochromatischer Röntgenstrahlung. Dazu werden Generatoren verwendet, welche aus unter Vakuumbedingungen verschlossenen Röntgenröhren bestehen. Zur Freisetzung der

Röntgenstrahlen wird über eine angelegte Hochspannung von 40 kV ein präzise fokussierter Elektronenstrahl auf eine hochreine Metallplatte gelenkt und abgebremst. Diese Metallplatte, welche aus Elementen wie Cobalt, Kupfer oder Molybdän bestehen kann, fungiert dabei als Anode. Da ein erheblicher Teil der kinetischen Energie der Elektronen über Wärme freigesetzt wird, muss die Anode wassergekühlt werden, um die Wärme effektiv abführen zu können. Der restliche Teil der kinetischen Energie wird in Form der Bremsstrahlung bzw. charakteristischer Röntgenstrahlung freigesetzt. Der Aufbau einer Feinstruktur-Röntgenröhre ist in Abbildung 21 schematisch gezeigt. Der Anodenkörper der Röhre besteht meist aus Kupfer. In 90 °-Winkeln werden auf Höhe der Anode Strahlenaustrittsfenster angeordnet. Zur Isolation zwischen der Kathode und der Anode wurde lange Zeit ein eingestülptes Rohrstück aus Glas verwendet, welches zunehmend durch Keramik-Teile ersetzt wird [38].



**Abbildung 21:** Schematischer Aufbau einer Feinstruktur-Röntgenröhre [38].

Die charakteristischen Röntgenstrahlen werden dadurch generiert, dass ein kernnahes Elektron aus der K-Schale geschlagen wird. Folglich kommt es zur Ionisierung des Atoms. Da ein kernnahes Elektronenloch einen instabilen und von kurzer Lebensdauer geprägten Zustand repräsentiert, springt ein Elektron einer höheren Schale in die generierte Lücke der K-Schale. Dieser Vorgang ruft monochromatische Röntgenstrahlung hervor, welche eine definierte Wellenlänge besitzt. Diese emittierte Strahlung ist für jedes chemische Element

charakteristisch und setzt sich aus der Energiedifferenz der betrachteten Energieniveaus zusammen. Dieser Prozess ist in Abbildung 22 gezeigt.

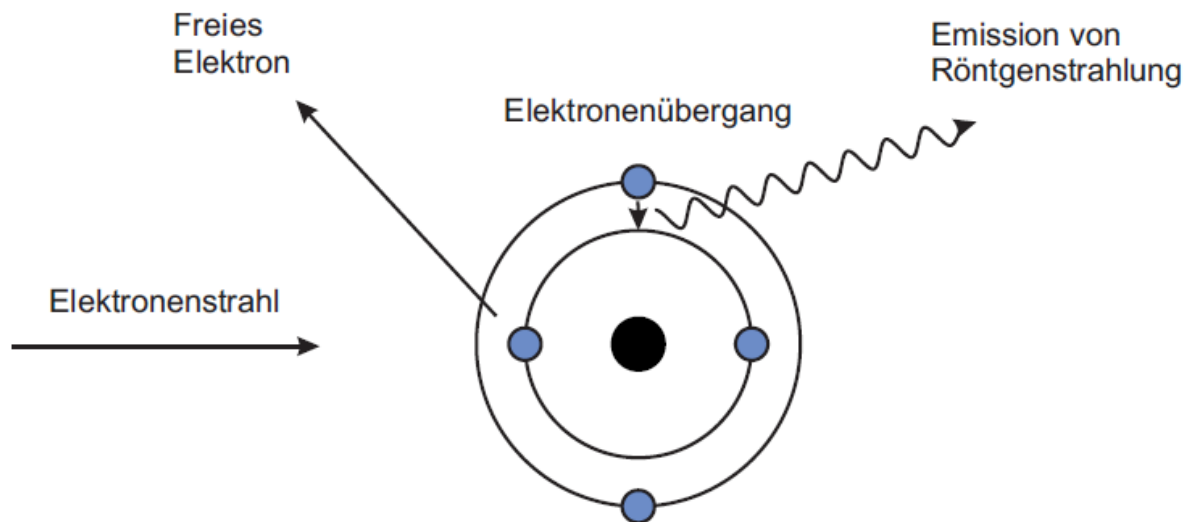


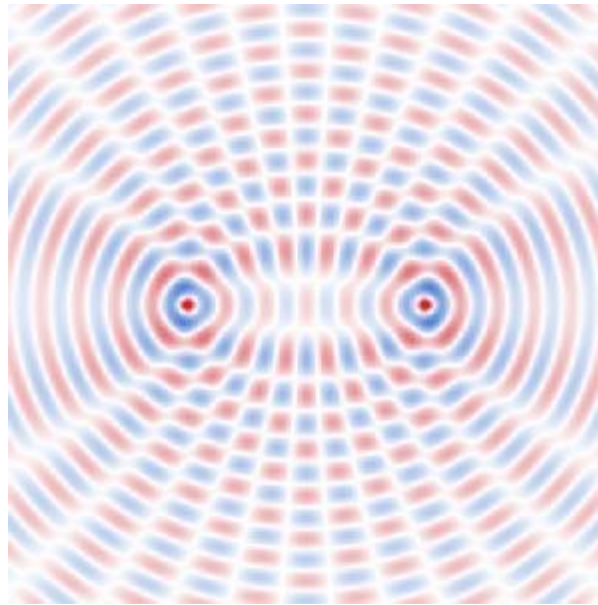
Abbildung 22: Emission von Röntgenstrahlung [39].

Für die Röntgenbeugung ist eine monochromatische Röntgenstrahlung zwingend erforderlich. Daher müssen Strahlen mit abweichenden Wellenlängen apparativ eliminiert werden. Dies wird zum Beispiel mit einem Monochromator realisiert. Dieser besteht in den meisten Fällen aus einem Einkristall, beispielsweise Germanium. Er wird so in den Strahlengang positioniert, dass ausschließlich die Bedingung für eine konstruktive Interferenz für die  $K_{\alpha 1}$ -Strahlung erfüllt ist. Somit ist es möglich, die überflüssige  $K_{\alpha 2}$ - bzw.  $K_{\beta}$ -Strahlung zu eliminieren, so dass eine starke monochromatische  $K_{\alpha 1}$ -Strahlung gewährleistet ist.

#### 4.2.2. Prinzip

Die Röntgenbeugung, oder auch Röntgenstreuung, ist eines der wichtigsten Analyseverfahren innerhalb der Chemie, Kristallographie und Materialphysik. Das Verfahren beruht auf der Beugung von Röntgenstrahlen an geordneten Strukturen wie Kristallen oder Quasikristallen. Die dafür nötige Röntgenstrahlung muss eine Wellenlänge besitzen, welche etwa dem Abstand der Atome in einem Kristall entspricht. Diese bewegen sich in einem Bereich zwischen  $10^{-8}$  und  $10^{-10}$  m. Beugungserscheinungen treten immer dann auf, wenn der Abstand der Gitterebenen des zu untersuchenden Beugungsgitters in der Größenordnung der Wellenlänge der einfallenden Strahlung liegt. Die einzelnen Atome eines Kristalls wirken auf die

Röntgenstrahlung wie ein Beugungsgitter, welches dreidimensional aufgebaut ist. Die eigentliche Beugung der Strahlung findet an der Elektronendichte statt. Daraus resultiert, dass von jedem einzelnen Atom gebeugte Wellen ausgehen, welche in der Lage sind, miteinander in Interferenz zu treten. Abbildung 23 zeigt ein mögliches auftretendes Interferenzmuster.



**Abbildung 23:** Beispiel eines Interferenzmusters zwischen zwei benachbarten Atomen [7].

Aus dem Abstand der Ebenen, auf denen die Atome angeordnet sind, zueinander ergibt sich der Gangunterschied für die gebeugten Wellen. Dieser ist ausschlaggebend dafür, ob es aufgrund der Beugung unter einem bestimmten Winkel zu einer konstruktiven oder destruktiven Interferenz kommt. Kristalle können als periodisch angeordnete dreidimensionale Struktureinheiten angesehen werden. Aus diesem Grund kann es zu konstruktiven Interferenzerscheinungen nur unter ganz bestimmten Winkeln kommen. Der Physiker William Lawrence BRAGG erkannte diesen Sachverhalt und formulierte eine Beziehung, welche den Winkel zu dem Abstand der Netzebenen des Kristalls in Relation setzt. Diese Beziehung ist nachfolgend gezeigt.

$$2 \cdot d \cdot \sin(\theta) = n \cdot \lambda \quad (42)$$

mit  $d$  = Abstand der Netzebenen / Å  
 $\theta$  = Einfallswinkel der Röntgenstrahlung / °



$n$	=	Grad des untersuchten Maximums / a. u.
$\lambda$	=	Wellenlänge der monochrom. Röntgenstrahlung / nm

Die so genannte Bragg-Gleichung ist die mathematische Grundlage für die Ermittlung einer Struktur aus dem bei der Röntgenbeugung erhaltenen Beugungsbild. Außerdem werden mit ihrer Hilfe die Bedingungen beschrieben, die vorliegen müssen, damit eine konstruktive Interferenz vorliegen kann. Die rechte Seite der Gleichung repräsentiert den Gangunterschied zweier an den Netzebenen mit dem Abstand  $d$  gebeugten Röntgenstrahlen. Zu einer konstruktiven Interferenz kommt es genau dann, wenn diese Bedingung erfüllt ist und einem ganzzahligen Vielfachen der Wellenlänge der eingestrahlt Röntgenstrahlung entspricht. Die Bragg-Gleichung wird zudem als Reflexionsbedingung verstanden, da makroskopisch betrachtet der Eindruck geweckt wird, dass die Röntgenstrahlen vom vorliegenden Kristall unter dem Winkel  $2\theta$  reflektiert werden. Die nachfolgende Graphik zeigt die geometrische Darstellung des Gesetzes nach Bragg.

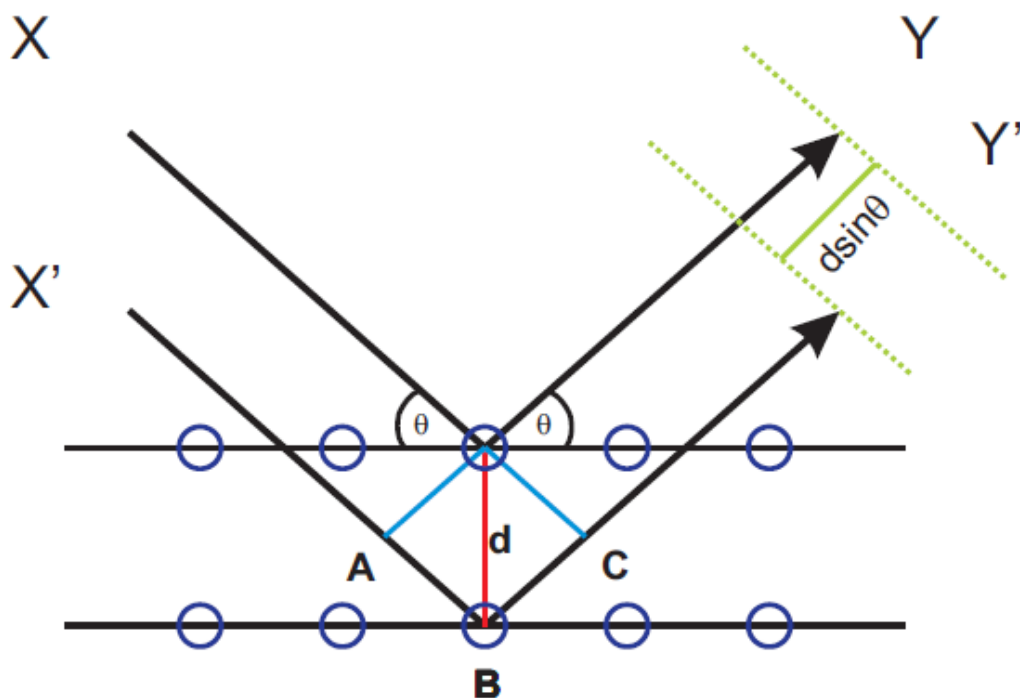


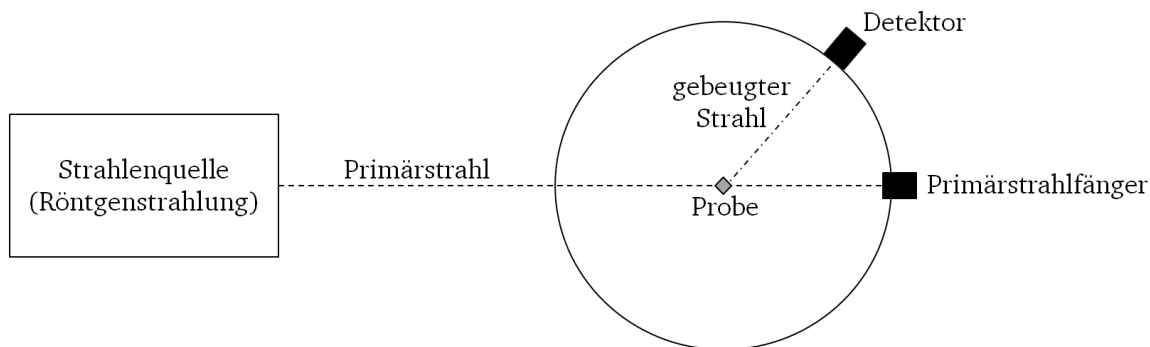
Abbildung 24: Geometrische Darstellung des Bragg'schen Gesetzes [39].

#### 4.2.3. Pulverdiffraktometrie

Im Rahmen dieser Arbeit wurden alle pulverdiffraktometrischen Aufnahmen an einem Gerät der Firma STADI-P, STOE & CIE GmbH Darmstadt durchgeführt. Dazu wurde die so genannte



DEBYE-SCHERRER-Geometrie verwendet, welche in Abbildung 25 gezeigt ist. Im Gegensatz zu Einkristall-Messungen werden bei diesem Verfahren pulverförmige Proben vermessen. Pulvermessungen liefern den Vorteil, dass eine größere Anzahl von zufällig angeordneten Kristallen vorliegt. Damit sind die enthaltenen Netzebenen zufällig im Raum angeordnet, so dass einige von ihnen immer die nach Bragg formulierten Reflexionsbedingungen erfüllen und konstruktive Interferenzen zu beobachten sind.



**Abbildung 25:** Aufbau nach der Debye-Scherrer-Geometrie (eigene Arbeit, erstellt mit [9]).

Zu Beginn müssen die pulverförmigen Proben auf den Probenträger aufgebracht werden. Dazu können verschiedenen Verfahren angewendet werden. Handelt es sich um luft- und feuchtigkeitsstabile Proben, können diese auf einfachen Folien-Streifen präpariert werden. Dazu wird die Probe zwischen zwei Streifen der entsprechenden Folie aufgetragen. Je nach Probe können hier Materialien wie Scotch Tape (3M Scotch Magic 810) oder Acetat-Folie verwendet werden. Acetat-Folie liefert den großen Vorteil, dass keine amorphen Bereiche, welche vom Trägermaterial stammen, im Diffraktogramm auftreten. Daher wird diese Methode gerne für Proben verwendet, die nicht sehr stark beugen. Handelt es sich um luft- und feuchtigkeitsempfindliche Proben, müssen Kapillaren für die Messung verwendet werden, welche zuvor unter Schutzgasbedingungen gasdicht verschlossen wurden. Kapillaren müssen im fokussierten Röntgenstrahl justiert werden. Der Probenträger rotiert längs der Hochachse, damit alle Netzebenen in Reflexionsstellung kommen. Die Rotationsgeschwindigkeit ist über das Gerät steuerbar. Nach dem Öffnen der so genannten Shutter-Blende, welche als Schutzklappe vor der Röntgenröhre liegt, trifft Röntgenstrahlung auf die Probe. Je nach Substanz können verschiedene Strahlungsquellen wie etwa Cobalt-, Kupfer- oder Molybdän-Strahlung gewählt werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurde für Raumtemperatur-Messungen monochromatische Kuper-Strahlung (Wellenlänge:  $1,54060 \text{ \AA}$ , Monochromater: Germanium

---

(111), Transmissions-Geometrie) verwendet. Mit Hilfe beweglicher Detektoren, welche um die Probe herum fahren, ist es möglich, Intensitäten und Beugungswinkel entlang des Messkreises aufzunehmen. Bei den Detektoren handelte es sich um Gas-Proportionaldetektoren, Halbleiterdetektoren oder ortsempfindliche Detektoren, die mit einer Zähl Elektronik verbunden sind (im Rahmen dieser Arbeit: Dectris Mythen 1K-Detektor). Über eine geeignete Software sind Messparameter wie die Haltedauer bei einzelnen Winkeln, der Winkelbereich oder die Anzahl der Messungen steuerbar. Aus den experimentell erhaltenen Daten der winkelabhängigen Messung sowie den dazugehörigen Intensitäten kann im Anschluss an die Messung das gewünschte Diffraktogramm erstellt und analysiert werden.

#### **4.2.4. Hochtemperatur-Pulverdiffraktometrie**

Für die Hochtemperatur-Diffraktometrie wird ein besonderer Probenaufsatz für Kapillaren verwendet. Dazu wird ein wassergekühlter Ofen auf das Diffraktometer montiert. Die Probe wird in eine hochtemperaturstabile Quarzglas-Kapillare gefüllt und unter Schutzgasbedingungen gasdicht verschlossen, um eine Oxidation bei höheren Temperaturen zu vermeiden. Aufgrund der höheren Absorption der Fenstermaterialien werden Hochtemperatur-Messungen mit Molybdän-Strahlung (Wellenlänge:  $0,70930 \text{ \AA}$ , Transmissions-Geometrie) durchgeführt. Für die Hochtemperatur-Messung wird zuerst eine Messung bei Raumtemperatur vollzogen, um die Position der Kapillare zu überprüfen und den geeigneten Winkelbereich festzulegen. Anschließend wird das Temperatur-Programm festgelegt. Im Rahmen dieser Arbeit wird als Zieltemperatur  $800 \text{ °C}$  gewählt (Maximaltemperatur des Ofens). Dabei wird von Raumtemperatur aus in  $50 \text{ °C}$  – Schritten aufgeheizt und bei jeder Temperatur eine vollständige Messung durchgeführt. Dies erfolgt analog auch für den Abkühlvorgang. Ein Heiz-Zyklus auf  $800 \text{ °C}$  und zurück auf Raumtemperatur umfasst dann 33 einzelne Messungen. Durch geeignete Auftragung kann über dieses Verfahren ermittelt werden, ob es während dem Heizen oder Abkühlen zu Phasenumwandlungen oder -zersetzungen kommt. Außerdem ist dieses Verfahren ein zusätzlicher Indikator für die thermische Stabilität einer Probe.

#### **4.2.5. Auswertung erhaltener Pulverdiffraktogramme**

Röntgenpulverdiffraktogramme sind anhand ihrer Intensitäten und Lage der Reflexe charakteristisch für jede einzelne chemische Substanz und können daher als Fingerabdruck („*finger print*“) angesehen werden. Zur Auswertung der Diffraktogramme kann eine

---

Datenbank [40] zu Hilfe genommen werden, da dort viele Substanzen bereits archiviert sind. Somit kann die Auswertung deutlich vereinfacht werden. Durch diese Analyse kann überprüft werden, ob im vorliegenden Pulver noch kristalline Edukte vorliegen oder sich unerwünschte Nebenprodukte und Verunreinigungen gebildet haben. Außerdem ist es möglich, mehrere nebeneinander vorliegende Phasen anhand ihrer Reflexlagen und Intensitäten voneinander zu unterscheiden. Dadurch kann ebenfalls die quantitative Zusammensetzung des Gemisches bestimmt werden. Des Weiteren kann man über die Zugabe eines internen und wohl bekannten Standards die Gitterparameter der zu untersuchenden Phasen bestimmen. Als Standards eignen sich beispielsweise Materialien wie Silicium oder Lanthanhexaborid. Diese Analyse ist besonders bei der Betrachtung von Mischkristallreihen oder Dotierungsversuchen von großer Wichtigkeit. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zur Kalibrierung, Verarbeitung und Auswertung sämtlicher Pulverdaten die Programme WinXPOW [41] und TOPAS [42] verwendet.

#### **4.2.6. Rietveld-Verfeinerung**

Der holländische Physiker Hugo RIETVELD entwickelte ein Rechenverfahren [43, 44], welches ursprünglich dazu diente, Kristallstrukturverfeinerungen auf Basis bekannter Strukturmodelle an polykristallinen Proben mittels Neutronenstrahlung durchzuführen. Diese Methode kann auch für Daten, die mit Röntgenstrahlung erhalten wurden, eingesetzt werden. Die Grundlage der Rietveld-Methode besteht darin, dass das aufgenommene Röntgenpulverdiffraktogramm einer polykristallinen Probe als mathematische Funktion des Beugungswinkels  $\theta$  angesehen wird. Eine weitere Abhängigkeit dieser Funktion ist durch strukturelle Parameter gegeben. Diese beschreiben die räumliche Anordnung der Atome im Kristall, die so genannte Kristallstruktur. Voraussetzung für die Anwendung des Rietveld-Verfahrens ist ein Strukturmodell. Von diesem Modell ausgehend wird die Messkurve angepasst und strukturelle und instrumentelle Parameter werden variiert. Die mathematische Beschreibung dieser Verfeinerung beruht auf der Methode der kleinsten Quadrate. Die einzelnen Verfeinerungsschritte werden so lange wiederholt, bis zwischen dem berechneten und dem beobachteten Pulverdiffraktogramm fast keine Unterschiede mehr bestehen. Diese Unterschiede werden graphisch mittels einer Differenzkurve ausgedrückt. Je besser das gewählte Startmodell ist, desto besser lässt es sich an das gemessene Diffraktogramm anpassen. Wenn mehrere kristalline Phasen mit bekannter Kristallstruktur zugegen sind, lässt sich auch das quantitative Phasenverhältnis als Parameter durch die Rietveld-Anpassung bestimmen. Die Qualität der Rietveld-Verfeinerungen wird über Gütewerte ausgedrückt. Der

so genannte *GOF*-Wert („goodness of fit“) sollte im Idealfall den Wert eins annehmen. Man unterscheidet zwischen  $R_{exp}$  („erwarteter *R*-Wert“, „expected“),  $R_{wp}$  („gewichteter Profil-*R*-Wert“, „weighted profile“) und dem  $R_p$  („Profil-*R*-Wert“, „profile“). Nachfolgend sind die mathematischen Definitionen der Gütewerte gegeben.

$$R_p = \frac{\sum_i |y_{io} - y_{ic}|}{\sum_i y_{io}} \quad (43)$$

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_{io} - y_{ic})^2}{\sum_i w_i y_{io}^2}} \quad (44)$$

$$R_{exp} = \sqrt{\frac{(N - P)}{\sum_i w_i y_{io}^2}} \quad (45)$$

$$GOF = \frac{R_{wp}}{R_{exp}} \quad (46)$$

mit	$y_{io}$	=	beobachtete Intensität am Ort $i$ / a. u.
	$y_{ic}$	=	berechnete Intensität am Ort $i$ / a. u.
	$w_i$	=	Wichtungsfaktor ( $1/w_i = \sigma_i^2$ mit $\sigma$ als Standardabweichung des Messwertes $y_i$ ) / a. u.
	$N$	=	Zahl der Beobachtungen / a. u.
	$P$	=	Zahl der freien Parameter / a. u.

Der Index  $i$  steht für den  $i$ -ten Schritt ( $\theta$ ) der Messung,  $o$  für *observed* und  $c$  für *calculated*. Im Allgemeinen sind fünf Parameter von ausschlaggebender Bedeutung für eine Rietveld-Anpassung: Reflex-Position, Reflex-Intensität, Reflex-Breite, Reflex-Form und Reflex-Asymmetrie.

Alle diese Parameter müssen für jede einzelne Messung individuell angepasst werden. Sie können von unterschiedlichen Faktoren abhängen. Reflex-Positionen hängen von apparatespezifischen Größen ab, wie zum Beispiel der verwendeten Wellenlänge der monochromatischen Strahlung. Auch Nullpunktverschiebungen haben Einfluss auf die Reflex-Position. Die Reflex-Breite kann beispielsweise von der Kristallit-Größe oder Spannungen in der Struktur („strain“) abhängen. Die Reflex-Form beschreibt die geometrische Gestalt der

---

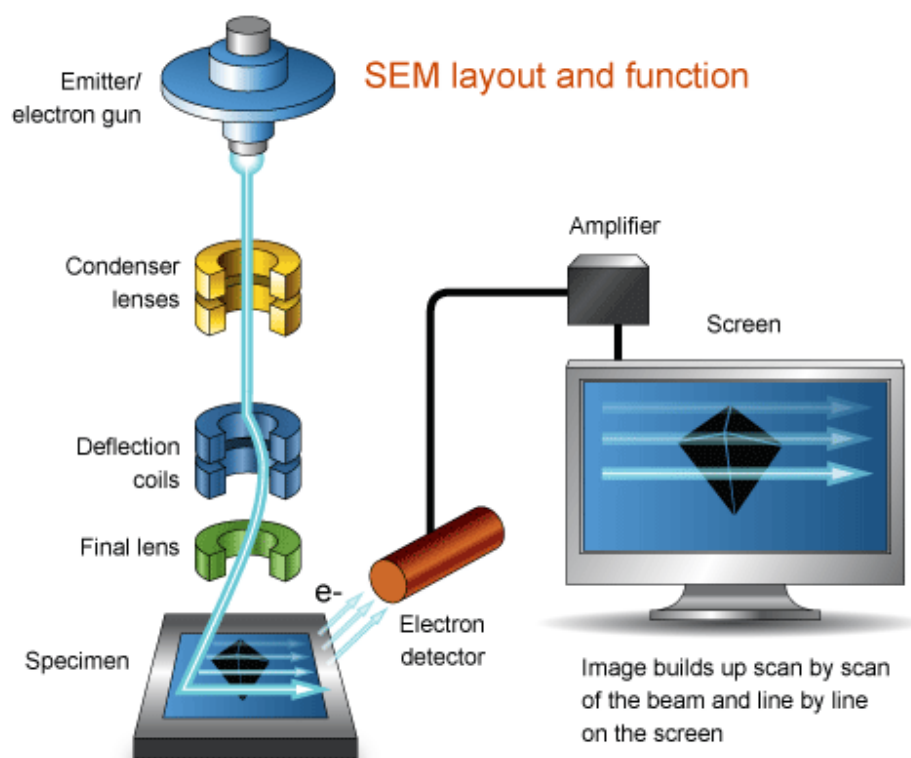
Reflexe. Dabei bestimmen die Ausläufer („tails“) eines Reflexes, ob eine mathematische Beschreibung über die LORENTZ-Funktion, die GAUSS-Funktion oder eine Kombination aus diesen beiden gewählt wird. Die Asymmetrie von Reflexen verursacht mathematische Optimierungsprobleme (gewählte Linearkombinationen aus Lorentz- und Gauß-Funktion). Die Reflex-Intensitäten werden meist als letzter Parameter verfeinert und können unabhängig für jeden einzelnen Reflex verfeinert werden. Dazu wird in der Regel ein so genannter PAWLEY-Fit verwendet, welcher als mathematische Grundlage auf die Methode der kleinsten Fehlerquadrate zurückgreift. Aus den geschilderten Gründen müssen alle Parameter einzeln betrachtet und verfeinert werden, um ein optimales Ergebnis für das Rietveld-Verfahren zu gewährleisten.

### **4.3. Abbildende Methoden**

#### **4.3.1. Rasterelektronenmikroskopie**

Ein sehr beliebtes Abbildungsverfahren stellt die Rasterelektronenmikroskopie (*REM*, englisch: „*scanning electron microscopy*“, *SEM*) dar. Bei diesem Verfahren wird innerhalb eines Elektronenmikroskops ein Elektronenstrahl in einem ganz bestimmten Muster über das zu vergrößernde Objekt gerastert. Zur Erzeugung der optischen Aufnahme wird die Wechselwirkung genutzt, welche zwischen den Elektronen und dem betrachteten Objekt entsteht. Als Ergebnis erhält man Abbildungen, welche eine Objektoberfläche mit einer hohen Schärfentiefe aufweisen. Dabei ist es möglich, theoretische Vergrößerungsfaktoren von maximal 1.000.000 : 1 zu erreichen. In einer Elektronenquelle wird ein fein gebündelter, intensiver Elektronenstrahl erzeugt und auf die Probe gelenkt. Dieser rastert die Oberfläche der zu untersuchenden Substanz ab. Als Erzeugungsquelle des Elektronenstrahls eignen sich Materialien wie beispielsweise haarnadelförmig gebogene Wolframdrähte oder hochreine Kristalle aus Lanthanhexaborid. Während der Messung wird die Strahlenquelle erhitzt. Dadurch kommt es zur Emission von Elektronen, welche im Anschluss durch ein elektrisches Feld mit einer Spannung zwischen acht und 30 kV beschleunigt werden. Durch den Vorgang des Erhitzens der Strahlungsquelle findet man in der Literatur auch häufig den Begriff Glühkathode, welcher für die verwendete Strahlungsquelle steht. Zur Vermeidung von Wechselwirkungen zwischen den Elektronen und Atomen und Molekülen der Atmosphäre findet dieser Prozess im Hochvakuum statt. Innerhalb des Elektronenmikroskops befinden sich Magnetspulen, welche die Aufgabe haben, den Elektronenstrahl auf einen exakt definierten

Punkt auf der Oberfläche des Probenkörpers zu fokussieren. Die aus der Oberfläche freigesetzten Sekundärelektronen werden dann detektiert und geben über die Intensität des Signals Aufschluss über die Oberflächenbeschaffenheit der Probe. In der nachfolgenden Abbildung 26 ist der allgemeine Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops gezeigt. Abbildung 27 fasst die möglichen auftretenden Wechselwirkungen, die beim Beschuss der Probenoberfläche mit dem Elektronenstrahl auftreten können zusammen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde ein Rasterelektronenmikroskop des Modells Jeol JSM-6400 mit einem APOLLO X Silicon-Drift-Detektor verwendet.



**Abbildung 26:** Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops [45].

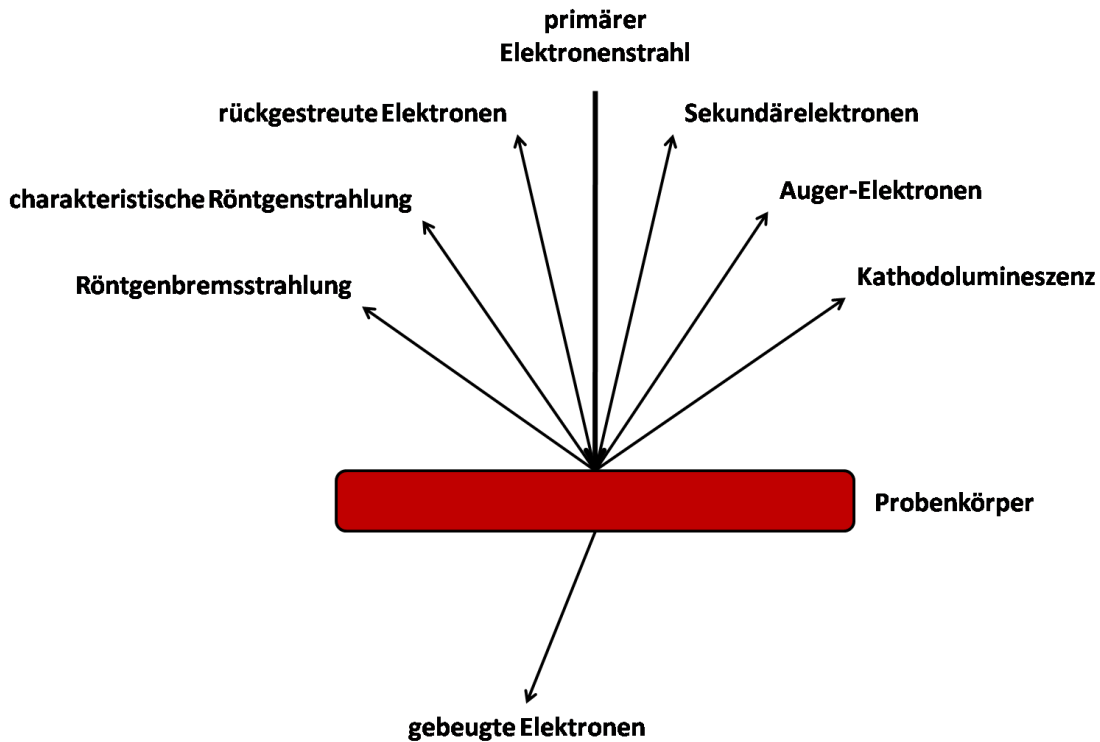


Abbildung 27: Detektierbare Signale bei der Rasterelektronenmikroskopie (eigene Arbeit, erstellt mit [9]).

#### 4.3.2. Digitalmikroskopie

Im Rahmen dieser Arbeit wurde für die schnelle Darstellung von kleineren Objekten, welche mit dem bloßen Auge nur schwer zu erkennen sind, ein Digitalmikroskop des Typs VHX-500 der Firma Keyence Corporation verwendet. Mit diesem sind Vergrößerungen von 100 : 1 bis 1.000 : 1 möglich. Je nach Anwendungsgebiet und Probenbeschaffenheit sind außerdem Darstellungen im Hell- und Dunkelfeldbereich möglich. Eine sehr hohe Tiefenschärfe ist durch Zuhilfenahme einer Tiefenschärfenoptimierung gewährleistet. Des Weiteren können Zubehörbauteile, wie etwa ein Interferenzanalysator hinzugezogen werden, um Kristalle, welche das einfallende Licht sehr stark streuen, besser darstellen zu können. Die Bedienung des Digitalmikroskops erfolgt über eine computergesteuerte Einheit über welche die Lichtverhältnisse, der Kontrast und die Belichtungsform variiert werden können.

#### 4.4. Messung der thermoelektrischen Eigenschaften

##### 4.4.1. Messung des Seebeck-Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit

Im Rahmen dieser Arbeit wurden der Seebeck-Koeffizient und der elektrische Widerstand temperaturabhängig simultan gemessen. Dazu wurden ein Gerät des Typs LSR-3 der Firma LINSEIS Messgeräte GmbH, Selb, an der Technischen Universität Darmstadt, sowie ein Gerät

des Typs ZEM-3M8 der Firma ULVAC Technologies, Inc., an der Nagaoka University of Technology, Japan, verwendet, welche nachfolgend abgebildet sind. Beide Geräte sind zum größten Teil baugleich und verwenden das gleiche Messprinzip für die Bestimmung der gewünschten thermoelektrischen Eigenschaften.

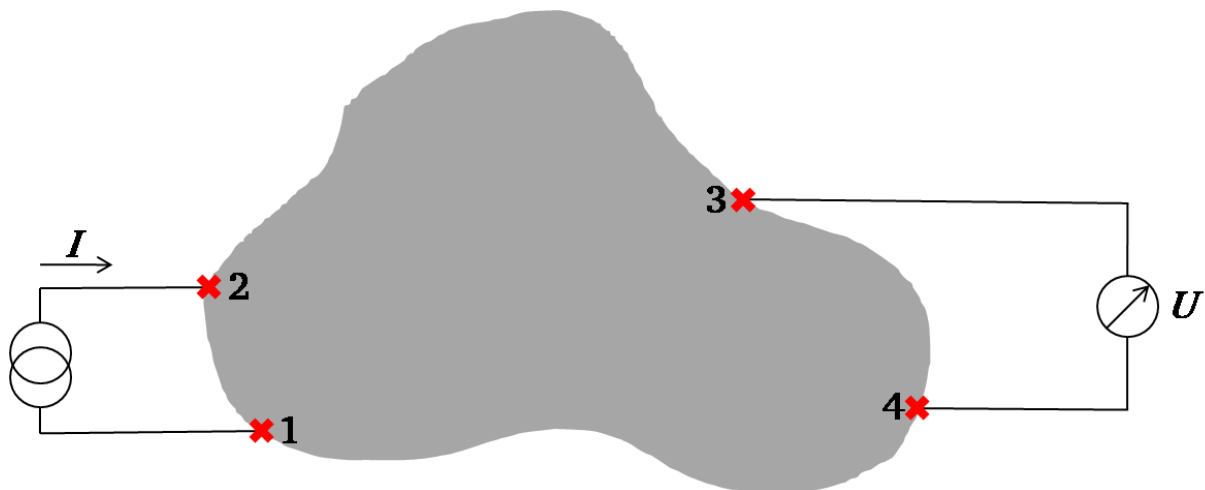


**Abbildung 28:** links: LSR-3 der Firma Linseis Messgeräte GmbH, Selb, rechts: ZEM-3M8 der Firma Ulvac Technologies, Inc. [46, 47].

Da ein Großteil der thermoelektrischen Messungen mit dem LSR-3 durchgeführt worden ist, wird die Messmethodik und weitere Besonderheiten anhand dieses Gerätes näher beleuchtet. Die Probenkammer besteht aus einem Quarzglasrohr, welches über vier Halogenlampen bis zu einer maximalen Temperatur von knapp 1300 °C allseitig beheizt werden kann. Gekühlt wird dieser Ofenaufbau über einen Kühlwasserkreislauf. Dieser besteht aus einem Kühlwasservorratstank, der mit einer Umwälzpumpe und einer Luftkühlung ausgestattet ist. Neben der Ofenkammer wird gleichzeitig auch der Generator wassergekühlt. Die Probenkammer selbst ist zum einen mit einer Vakuumpumpe und zum anderen mit einer Helium-Gasleitung verbunden. Nach dem Probeneinbau wird die Kammer mehrmals evakuiert und mit Helium gespült, um Luftsauerstoff und -feuchte zu entfernen. Diese könnten sonst während der Messung zu unerwünschten Nebeneffekten führen, welche das Messergebnis beeinflussen (Oxidation der Probe, Herabsetzung der elektrischen Leitfähigkeit, Reaktion mit Elektrodenmaterial, etc.). Die eigentliche Messung findet unter leichtem Helium-Überdruck statt, um die Diffusion von Luftsauerstoff in die Probenkammer zu vermeiden. Das LSR-3 erlaubt es, den Seebeck-Koeffizienten sowie den elektrischen Widerstand simultan temperaturabhängig zu bestimmen. Dies liefert den großen Vorteil, dass beide Eigenschaften gleichzeitig bei derselben Temperatur an der identischen Probe vermessen werden. Die Messung des Seebeck-Koeffizienten und des elektrischen Widerstandes erfolgt über die so genannte Vier-Kontakt (bzw. Leiter)-Messung. Die vier Kontakte werden in einer Reihe auf der



Probe angebracht. Daher ist die Probengeometrie von großer Bedeutung. Die bereits erwähnte Vier-Kontakt-Messung beruht auf der so genannten VAN DER PAUW-Messmethode zur Bestimmung des elektrischen Flächenwiderstandes. Der Messaufbau sieht eine Probe vor, welche homogen aufgebaut sein sollte. Auf den Rändern dieser Probe werden nun beliebige Punkte kontaktiert. Das schematische Messprinzip mit den vier Kontakten (1-4) ist in nachfolgender Abbildung dargestellt.



**Abbildung 29:** Aufbau für die van der Pauw-Messmethode (eigene Arbeit, erstellt mit [9]).

Mit Hilfe dieser Kontakte ist es nun möglich, den Widerstand  $R_{12,34}$  zu messen. Dazu wird zwischen den Kontakten eins und zwei ein elektrischer Strom  $I_{12}$  eingeprägt. Gleichzeitig wird der Spannungsabfall  $U_{34}$  zwischen den Punkten drei und vier detektiert. Aus dem Verhältnis des Spannungsabfalls zum eingeprägten Strom lässt sich dann der Widerstand  $R_{12,34}$  bestimmen.

$$R_{12,34} = \frac{U_{34}}{I_{12}} \quad (47)$$

mit	$R$	=	OHM'scher Widerstand / $\Omega$
	$U$	=	durch die Probe verursachter Spannungsabfall / V
	$I$	=	Stromstärke nach durchlaufen der Probe / A

Wird die Anordnung der vier Kontakte zyklisch ausgetauscht, kann der Widerstand  $R_{23,41}$  ebenfalls bestimmt werden. Mit Hilfe der mathematischen Operationen der konformen

(winkeltreuen) Abbildungen ist es möglich, aus den beiden Widerständen  $R_{12,34}$  und  $R_{23,41}$  den Schichtwiderstand zu bestimmen. Dabei geht die exakte Position der vier Kontakte nicht in die Berechnung ein. Über nachfolgende Beziehung kann der spezifische Widerstand bestimmt werden, wenn die beiden Widerstände und die Schichtdicke der Probe bekannt sind.

$$e^{(-\frac{\pi d}{\rho} \cdot R_{12,34})} + e^{(-\frac{\pi d}{\rho} \cdot R_{23,41})} = 1 \quad (48)$$

mit  $d$  = Schichtdicke der Probe / mm  
 $\rho$  = spezifische Widerstand /  $\Omega \cdot \text{m}$   
 $R$  = OHM'scher Widerstand /  $\Omega$

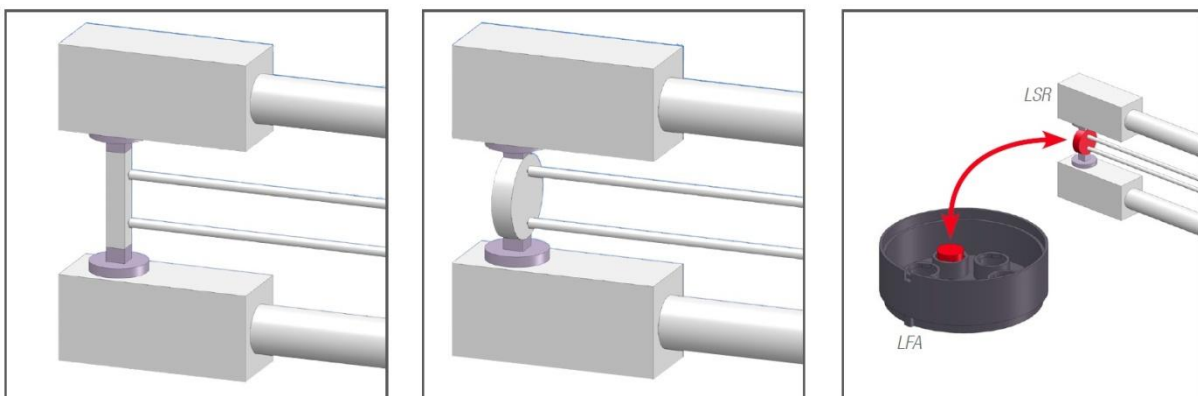
Für beliebige Strukturen muss der spezifische Widerstand durch eine iterative Bestimmung bzw. durch das mathematische Konzept der Intervallschachtelung näherungsweise berechnet werden. Dies wird bei kommerziell erhältlichen Geräten zur Bestimmung des spezifischen elektrischen Widerstands durch die entsprechende Software realisiert. Die Methode kann außerdem zur Bestimmung des Hall-Effektes verwendet werden. Der Messaufbau unterscheidet sich nur darin, dass senkrecht zur Probe ein homogenes Magnetfeld angelegt wird. Dadurch ist es möglich, aus dem Hall-Koeffizienten die Ladungsträgerkonzentration sowie die Mobilität dieser zu ermitteln.

Wie bereits erwähnt, spielt die Probengeometrie bei der Bestimmung der thermoelektrischen Eigenschaften eine wichtige Rolle. Beim LSR-3 ist es möglich, quader-, zylinder- und scheibenförmige Proben zu vermessen, während das ZEM-3M8 nur quaderförmige Proben vermessen kann. Quaderförmige Proben müssen eine Länge von 8 bis 18 mm Länge aufweisen, wobei die grundflächenaufspannenden Seiten zwischen 1 und 5 mm lang sein dürfen. Proben, die die Form eines Zylinders aufweisen, unterliegen fast denselben Anforderungen (Länge: 8-18 mm). Hier ist jedoch der Durchmesser ausschlaggebend, welcher zwischen 1 und 5 mm liegen darf. Scheiben eines Durchmessers von 10-12,7 mm, sowie einer Dicke von 1-2 mm können ebenfalls vermessen werden. Abbildung 30 zeigt den Einbau und die Kontaktierung einer quaderförmigen Probe im LSR-3.



**Abbildung 30:** Einbau und Kontaktierung einer quaderförmigen Probe im LSR-3 [46].

Zu beachten ist, dass das Verhältnis zwischen der Länge der Probe zu ihrer Dicke einen Betrag von 3 nicht unterschreiten sollte, da sonst eine lineare Kontaktierung der vier Kontakte nur erschwert möglich ist. Daraus können stark fehlerbehaftete Messwerte erhalten werden. Die Messung von Proben mit einer scheibenförmigen Geometrie liefert den großen Vorteil, dass die identische Probe auch für die Messung der thermischen Leitfähigkeit im Laserflash-Gerät der Firma Linseis, Typ LFA 1600, verwendet werden kann. Dieser Sachverhalt ist in der nachfolgenden Abbildung gezeigt. Somit ist es möglich, alle thermoelektrischen Eigenschaften an einer Probe ohne mechanische Veränderung dieser (Zuschneiden, Sägen) zu vermessen.



**Abbildung 31:** Schematische Darstellung der Probengeometrien für die Messung am LSR-3 und LFA 1600 der Firma Linseis Messgeräte GmbH [46].

Als Kontaktmaterialien für die Vier-Kontakt-Messung werden Platin-Rhodium/Platin-Thermoelemente verwendet, welche die Probe vollständig berühren und während der gesamten Messung den Kontakt nicht verlieren dürfen. Über diese wird während der Messung

die Temperatur sowie die Spannung erfasst. Zum Schutz der Thermoelemente/Elektroden wird zwischen ihnen und der Probe eine Graphitfolie der Dicke 0,2 mm platziert.

Die Messung des Seebeck-Koeffizienten erfolgt simultan zur Bestimmung des spezifischen elektrischen Widerstandes und über die gleichen Kontakte. Der Unterschied besteht darin, dass alle Kontakte neben einer Elektrode auch die Funktion eines Thermoelementes aufweisen. Nachfolgende Abbildung zeigt, dass durch einen Gradientenheizer (*secondary heater*) ein Temperaturgradient ( $\Delta T = T_2 - T_1$ ) innerhalb des Probenkörpers erzeugt wird, welcher eine Spannungsdifferenz ( $dV$ ,  $dE$ ) hervorruft, die über die beiden mittleren Kontakte detektiert wird. Der Seebeck-Koeffizient ergibt sich dann über Gleichung eins. Um die Messgenauigkeit des Seebeck-Koeffizienten zu erhöhen, wird ein Punkt  $i$  für die Messung der Spannungsdifferenz  $\Delta U_i$  permutiert und entsprechend der Temperaturdifferenz  $\Delta T_i$  gewichtet. Daraus ergibt sich ein genauer Messpunkt der sich zwischen den bestimmten Minimal- und Maximalwerten befindet.

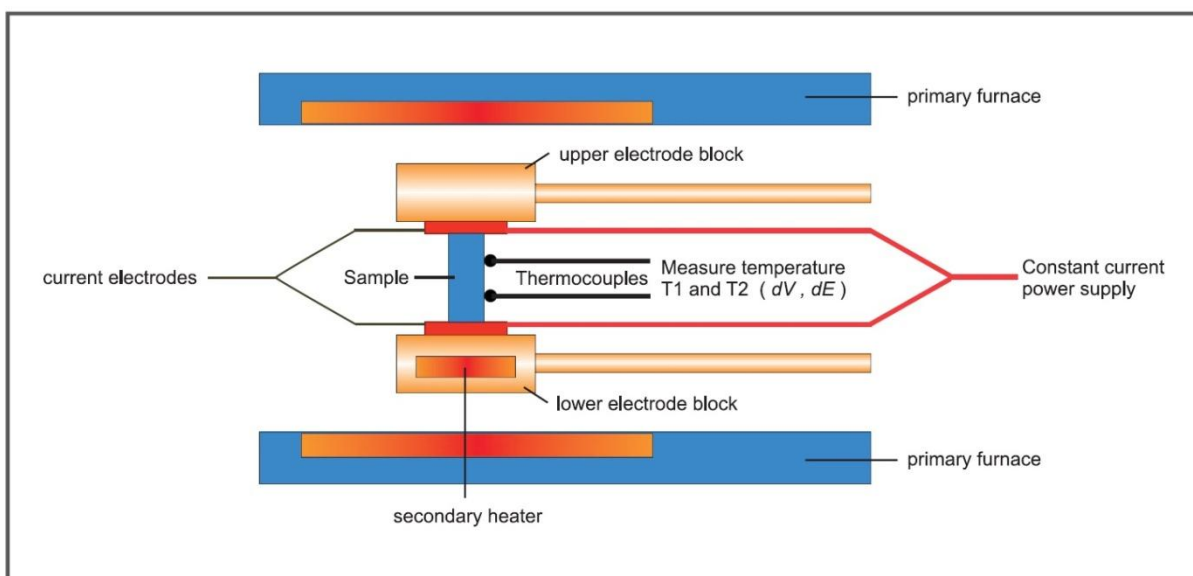


Abbildung 32: Messschema für die Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten [46].

#### 4.4.2. Laserflash-Methoden: Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit

Wie bereits erwähnt, sind für die Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit mehrere physikalische Größen ausschlaggebend. Im Rahmen dieser Arbeit wurde zum einen ein Gerät des Typs LFA 1600 (Laserflash) der Firma LINSEIS Messgeräte GmbH an der Technischen Universität Darmstadt, sowie zum anderen ein Gerät des Typs LFA 457 Microflash der Firma

NETZSCH Gerätebau GmbH an der Nagaoka University of Technology, Japan, verwendet. Beide Geräte sind nachfolgend dargestellt.



**Abbildung 33:** links: LFA-1600 der Firma Linseis Messgeräte GmbH, rechts: LFA 457 Microflash der Firma Netzsch-Gerätebau GmbH [48, 49].

Neben den bereits erwähnten Laserflash- (bzw. Xenonflash-) Methoden gibt es auch andere Messprinzipien, mit welchen die thermischen Leitfähigkeiten bei höheren Temperaturen gemessen werden können. Dazu zählen "Guarded Hot Plate-", "Transient Hot Bridge-" oder Messungen im so genannten PPMS ("Physical Property Measurement System"). Laserflash-Methoden stellen einen guten Kompromiss im Hinblick auf Temperaturbereich, apparatechnischen Aufwand, Messgenauigkeit und Wirtschaftlichkeit dar. Es soll erneut darauf hingewiesen werden, dass es bei Laserflash-Methoden nicht möglich ist, die thermische Leitfähigkeit direkt zu bestimmen. Die eigentliche Messgröße bei diesem Verfahren, welche direkt bestimmt werden kann, ist die so genannte Temperaturleitfähigkeit  $\alpha_T$ , aus welcher die thermische Leitfähigkeit nach Gleichung 18 bestimmt werden kann. Das Laserflash liefert außerdem die Möglichkeit, die spezifische Wärme der Probe durch den Vergleich zu einem bekannten Referenzmaterial zu bestimmen. Somit ist die Ausgabe der thermischen Leitfähigkeit bei einer Messung gegen ein geeignetes Referenzmaterial möglich. Je nach Temperaturbereich und Größenordnung der Temperaturleitfähigkeit können verschiedene Referenzmaterialien verwendet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden als Referenzmaterialien die NIST-Standards ("National Institute of Standards and Technology") Pyroceram und Graphit verwendet.

Wie bereits erwähnt, können die Proben, welche zuvor mit dem LSR-3-System vermessen wurden, direkt mit Hilfe des Laserflash-Gerätes vermessen werden. Dazu eignen sich scheibenförmige Probenkörper mit einem Durchmesser von 10 oder 12,7 mm. Die verdichteten Proben müssen eine Dicke von 1 – 2 mm aufweisen. Je nach gewünschtem Temperaturbereich müssen verschiedenen Probenträger für die Messung verwendet werden. Bei Temperaturen bis 1000 °C werden Siliciumcarbid-Probenträger verwendet, während bei Temperaturen über 1000 °C Graphit-Probenträger zum Einsatz kommen. Mit Hilfe des LFA-1600 können fünf Proben gleichzeitig gegen ein Referenzmaterial vermessen werden. Beim LFA 457 Microflash hingegen können nur zwei unbekannte Proben gegen die Referenz vermessen werden. Die nachfolgende Abbildung zeigt verschiedene Probenträger für die Laserflash-Anwendungen.



**Abbildung 34:** Probenträger für Laserflash-Anwendungen [50].

Nachdem die Probendicke und -masse bestimmt worden sind, werden die Proben möglichst waagrecht auf den Probenträgern platziert. Es ist darauf zu achten, dass die Proben waagrecht positioniert sind und den Träger vollständig bedecken. Ist dies nicht der Fall, kann das detektierte Signal fehlerbehaftet sein, was zu falschen Messergebnissen führt. Beim Einbau der Proben ist außerdem darauf zu achten, dass die Proben nur matte und dunkle Oberflächen aufweisen dürfen. Besitzt eine zu vermessende Probe einen starken metallischen Glanz und erscheint silbrig, muss sie vor dem Einbau beidseitig mit Graphit-Spray behandelt werden. Dies ist von großer Bedeutung, da glänzende Oberflächen das Lasersignal reflektieren können und somit große Schäden am Laser als auch an der umliegenden Apparatur entstehen können. Nach dem Einbau der Proben in das Laserflash-Gerät wird die Messkammer verschlossen und Hochvakuum angelegt. Über die gesamte Messdauer hinweg bleibt ein dynamisches Hochvakuum angelegt, um den Einfluss von Fremdatomen (-molekülen) zu minimieren. Mit Hilfe eines Widerstandsofens werden die Proben samt Probenträger auf die gewünschte Temperatur erhitzt. Ist eine bestimmte Temperatur erreicht und eine konstante Stabilisierung dieser realisiert, wird ein Laserimpuls mit bekannter Leistung und

Beschussdauer auf die Unterseite der Probe gelenkt. Die dabei entstehende Wärme auf der Unterseite der Probe breitet sich radial über die ganze Probe hinweg aus. Ein mit flüssigem Stickstoff gekühlter Detektor erfasst dieses Wärmesignal nach einer gewissen Dauer, welche nur von der Probe abhängt, an der Oberseite des Probenkörpers. Dieser Vorgang ist in nachfolgender Abbildung schematisch gezeigt.

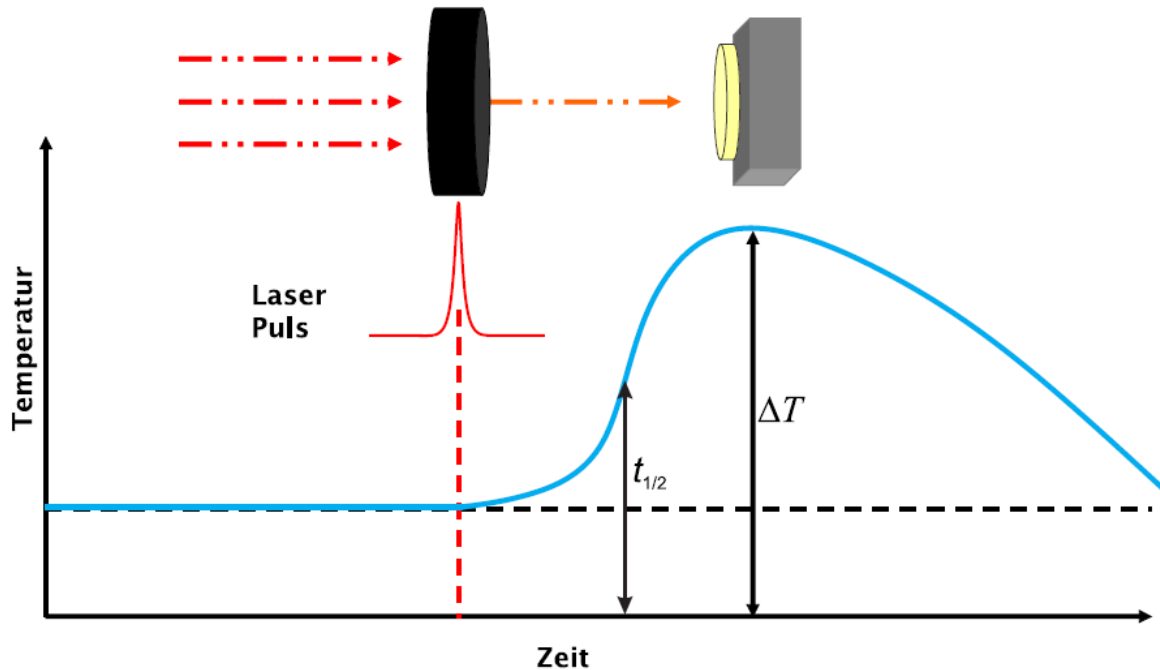


Abbildung 35: Messprinzip des LFA-1600 [7].

Um aus dem erhaltenen Detektorsignal die Temperaturleitfähigkeit zu erlangen, muss ein theoretisches mathematische Modell angewendet werden, welches auf Überlegungen von CLARK, COWAN, PARKER und TAYLOR beruht [51-54]. Diese Relation ist nachfolgend gezeigt.

$$\alpha_T(T) = -\frac{\ln \frac{1}{4}}{\pi^2} \cdot \frac{d^2}{t_{1/2}(T)} \quad (49)$$

mit  $\alpha_T$  = Temperaturleitfähigkeit /  $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$   
 $d$  = Dicke der Probe / cm

Um die spezifische Wärmekapazität der unbekannten Probe über eine Messung einer geeigneten Referenzprobe zu bestimmen, wird die Referenzprobe bei einer bestimmten Temperatur einem Laserimpuls ausgesetzt, dessen Dauer und Leistung eindeutig bekannt sind.

---

Als Folge des Laserimpuls erwärmt sich die Referenzprobe und ein Temperaturanstieg wird detektiert. Da es sich bei den Referenzproben um tabellierte NIST-Standards handelt, ist deren spezifische Wärme literaturbekannt. Mit Hilfe dieser Information ist es nun möglich, die thermische Energie zu berechnen, welcher die Probe während dem Laserimpuls ausgesetzt war.

$$c_p = \frac{\Delta Q}{m \cdot \Delta T} \quad (50)$$

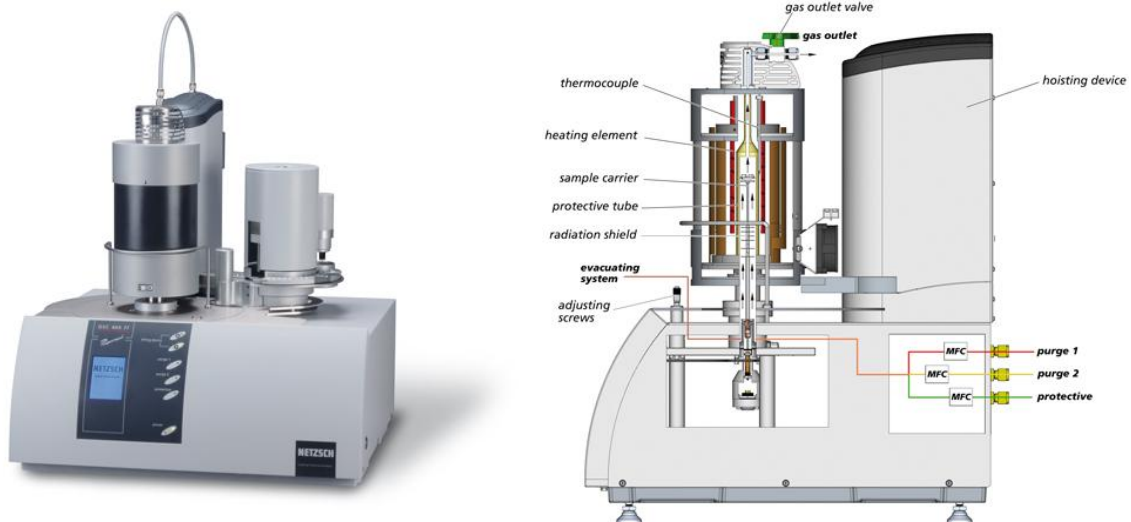
mit  $c_p$  = spezifische Wärme / J · (g · K)<sup>-1</sup>  
 $Q$  = thermische Energie / J  
 $m$  = Masse der Probe / g

Im Anschluss wird die unbekannte Probe bei gleicher Messtemperatur mit demselben Laserimpuls beschossen. Unter der Annahme, dass die thermische Energie konstant ist, kann mit Hilfe des jetzt detektierten Temperaturanstiegs die spezifische Wärme der unbekannten Probe berechnet werden. Um die Annahme einer konstanten thermische Energie zu gewährleisten, ist es von großer Bedeutung, dass alle glänzenden Proben im Vorfeld mit einer dünnen Graphitschicht versehen werden, da nur so eine vollständige Aufnahme der Energie, welche durch den Laser erzeugt wird, angenommen werden kann.

#### 4.5. Dynamische Differenzkalorimetrie

Bei der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC = *differential scanning calorimetry*) handelt es sich um ein thermisches Analyseverfahren, mit dessen Hilfe es möglich ist, die spezifische Wärme bzw. Wärmekapazität einer unbekannten Probe zu bestimmen. Dieses Verfahren zählt dabei neben der Thermogravimetrie (TG) und der Differenzthermoanalyse (DTA) zu einer der wichtigsten dynamischen thermischen Analysemethoden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden DSC-Messungen an einem Gerät des Typs Netzsch DSC 404 F1 Pegasus bei der Firma NETZSCH-Gerätebau GmbH sowie des Typs Netzsch STA 449 F3 Jupiter an der Technischen Universität Darmstadt durchgeführt. Beide Geräte arbeiten mit der gleichen Messtechnik, unterscheiden sich jedoch minimal im apparativen Aufbau und der Ofenbestückung. Nachfolgende Abbildung zeigt die Netzsch DSC 404 F1 Pegasus und deren schematischen Aufbau.





**Abbildung 36:** Netzsch DSC 404 F1 Pegasus und schematischer Aufbau [55].

Bei der dynamischen Differenzkalorimetrie wird die Wärmemenge bestimmt, welche bei physikalischen oder chemischen Prozessen, wie etwa Aufheiz- und Abkühlvorgängen oder isothermen Prozessen, frei wird oder dem System zugeführt werden muss. Dadurch ändert sich gleichzeitig die innere Energie des Systems, welche bei der Annahme eines konstanten Drucks (isobar) auch als Enthalpie  $H$  bezeichnet wird. Da der ganze Messvorgang einem Temperaturprogramm unterliegt, sind nur die Vorgänge von Interesse, bei denen es zu einer Änderung der Enthalpie kommt. Verknüpft ist die Enthalpieänderung dabei über die spezifische Wärme. Dies ist in nachfolgender Beziehung gezeigt.

$$\Delta H = \int c_p \cdot dT \quad (51)$$

mit  $\Delta H$  = Änderung der Enthalpie / J  
 $c_p$  = spezifische Wärme / J · (kg · K)<sup>-1</sup>  
 $T$  = Temperatur / K

Die zu bestimmende Größe, spezifische Wärme oder Wärmekapazität genannt, gibt an, wie viel Energie dem System zugeführt werden muss, um ein Gramm der Probe um ein Kelvin isobar zu erwärmen. Die Bestimmung der spezifischen Wärme unterliegt einem sehr hohen technischen Aufwand. Daher wird als Hilfsmittel bei der dynamischen Differenzkalorimetrie der Wärmestrom zugezogen, welcher mit  $Q$  abgekürzt wird. Dieser ist dabei als die benötigte

---

Wärmemenge pro Zeit- und Masseneinheit definiert. Die Wärmemenge ist direkt proportional zur spezifischen Wärme und kann in folgenden Zusammenhang gestellt werden:

$$\frac{Q}{m} = c_p \cdot h_T \quad (52)$$

mit  $Q$  = Wärmestrom / W  
 $m$  = Masse / kg  
 $h_T$  = Heizrate / K · s<sup>-1</sup>

Die Proportionalitätskonstante dieser Beziehung wird über die Heizrate  $h_T$  festgelegt. Im Allgemeinen werden bei der dynamischen Differenzkalorimetrie zwei kleine Tiegel verwendet, welche in die DSC-Kammer eingebaut werden. Einer dieser Tiegel wird dabei mit der zu untersuchenden Substanz befüllt, während der andere Tiegel als Referenz dient und in der Regel leer vermessen wird. Wichtig ist, dass die Massen beider leerer Tiegel vor dem Einbau genau gemessen werden und gut miteinander vergleichbar sind. Beide Tiegel werden demselben Temperaturprogramm ausgesetzt, wobei eine konstante Heizrate gewählt wird. Aufgrund verschiedener Effekte, wie etwa endotherme (z. B. Schmelzvorgang oder Glasübergang) und exotherme (z. B. Kristallisation oder Zersetzung) Prozesse oder die Wärmekapazität der unbekannten Probe, kommt es während des Heizens zu Temperaturdifferenzen zwischen der Probe und dem Referenz-Tiegel. Aus diesen Temperaturdifferenzen kann auf die Wärmeströme der unbekannten Probe sowie der Referenz geschlossen werden, welche für die Bestimmung der spezifischen Wärme notwendig sind.

Die Wahl eines geeigneten Tiegelmateri­als ist bei der dynamischen Differenzkalorimetrie von großer Bedeutung, da die Reaktion der Probe mit dem Tiegel vermieden werden muss. Daher gibt es eine große Bandbreite von Tiegeln, welche von Metallen wie Platin und Gold über keramische Materialien wie Aluminiumoxid und Bornitrid bis hin zu reinem Graphit reicht.

#### 4.6. Bestimmung der Dichte

Die Dichte wurde im Rahmen dieser Arbeit auf zwei unterschiedliche Arten bestimmt. Zum einen wurde die geometrische Dichte und zum anderen die pyknometrische Dichte bestimmt. Für die Bestimmung der geometrischen Dichte wurden die verdichteten Proben zunächst mit

---

einer Schieblehre vermessen. Anschließend wurde aus dem Volumen der zylinderförmigen Scheibe (Gleichung 53) sowie der Masse der Probe die geometrische Dichte nach Gleichung 28 bestimmt.

$$V_{Zylinder} = \pi \cdot r^2 \cdot d \quad (53)$$

mit  $r$  = Radius der scheibenförmigen Probe / cm  
 $d$  = Dicke der Probe / cm

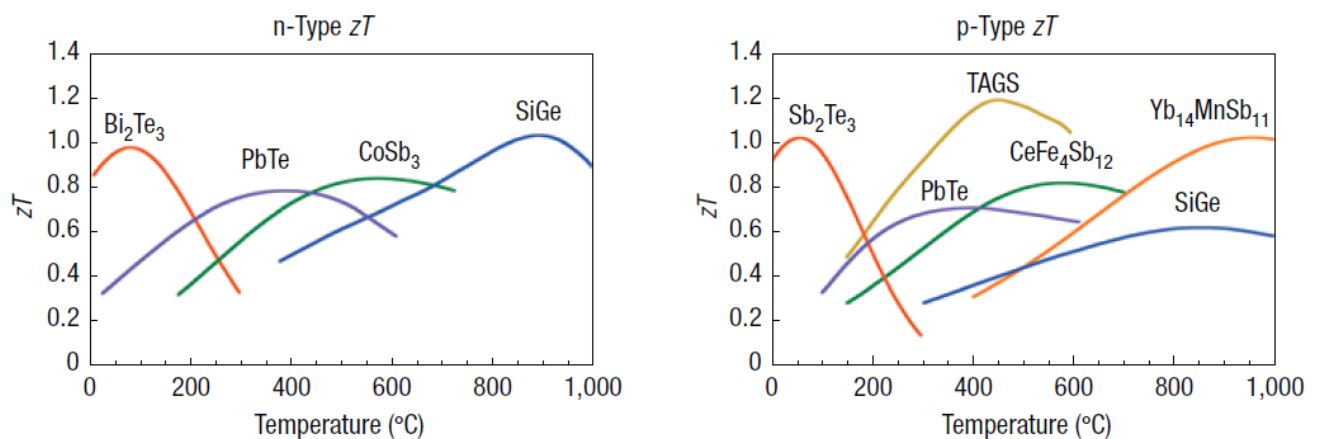
Außerdem wurde ein Gas-Pyknometer des Typs AccuPyc 1340 Helium Pyknometer der Firma MICROMERITICS GmbH verwendet. Dieses sehr sensible Messgerät arbeitet nach dem Prinzip der Gasverdrängung. Dafür wird die zu untersuchende Probe in eine Probenkammer mit exakt bekanntem Volumen gegeben und gasdicht in das Gerät eingebaut. Im Inneren des Gerätes befindet sich eine zweite gasdichte Kammer bekannten Volumens. Zu Beginn der Messung wird das Messgas (Helium) unter bekannten Bedingungen (Druck und Temperatur) in die Probenkammer gefüllt. Nun wird das Ventil zwischen Probenkammer und der zweiten Kammer geöffnet. Aufgrund des Druckunterschiedes zwischen den Kammern kommt es zum Einströmen des Helium-Gases in die zweite Kammer. Nachdem sich ein konstanter Druck eingestellt hat, kann aus der Druckdifferenz vor und nach dem Gas-Eintritt in die zweite Kammer das Volumen der eingebauten Probe ermittelt werden. Aus dem Volumen der Probe und der zuvor bestimmten Masse kann die Dichte berechnet werden. Das Helium-Gas-Pyknometer hat den großen Vorteil, dass alle Vorgänge nach dem Einbau der Probe vollständig automatisiert sind. Zur genaueren Bestimmung der Dichte werden zu Beginn alle Kammern mindestens zehnmal mit hochreinem Heliumgas gespült. Anschließend werden zehn Messzyklen durchgeführt und die gemittelte Dichte bestimmt. Grundvoraussetzung dieses Messprinzips ist es, dass die Probe keine Poren enthält, in welche das Messgas diffundieren kann. Durch diese Porendiffusion kann das Messergebnis sehr stark verfälscht werden.

## 5. Spezieller Teil

### 5.1. Thermoelektrik: Stand der Literatur

Schon 1954 beschrieb Conyers HERRING die thermoelektrischen Grundlagen von Halbleitern [56]. Vier Jahre später führten CUSACK und KENDALL diese Arbeiten fort und beschrieben die "thermoelektrischen Kräfte", welche heute besser als Seebeck-Koeffizienten bekannt sind, von Leitern wie Kupfer, Silber, Gold und Platin [57]. In den letzten Jahren sind sehr viele Übersichtsartikel zur Thermoelektrik veröffentlicht worden, die versuchen eine Vielzahl unterschiedlichster Materialien zusammenzufassen, zu vergleichen und allgemeingültige Gesetzmäßigkeiten abzuleiten [4, 5, 23, 58].

SNYDER und TOBERER fassten dabei die bis heute wichtigsten Materialien zusammen, die ein sehr hohes thermoelektrisches Potential aufweisen [23]. Diese sind in nachfolgender Abbildung im Vergleich zusammengefasst.



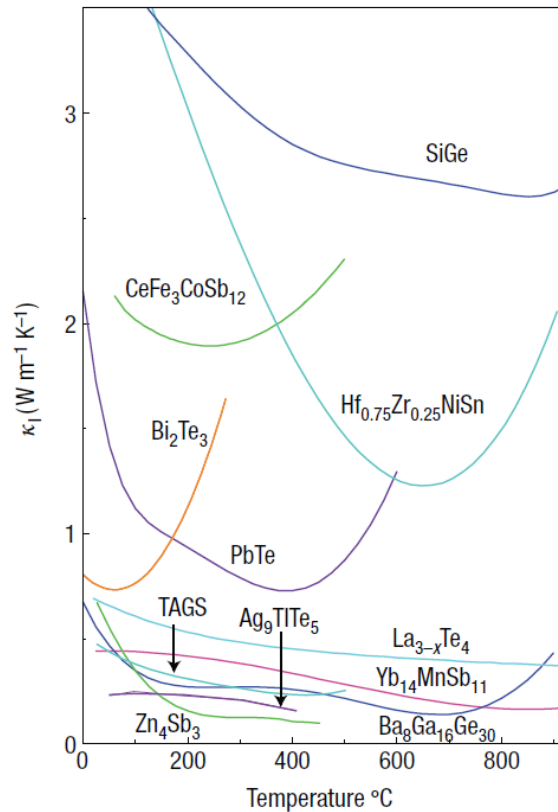
**Abbildung 37:** Gütewerte einiger thermoelektrisch interessanter Substanzklassen, links: *n*-Typ-Thermoelektrika, rechts: *p*-Typ-Thermoelektrika, [23].

Wie sich sehr gut erkennen lässt, sind die unterschiedlichen Substanzklassen aufgrund ihres thermoelektrischen Charakters in zwei Gruppen, *n*- und *p*-Typ-Thermoelektrika, aufgeteilt. So lässt sich erkennen, welche *n*- und *p*-Typ-Materialien miteinander kombinierbar sind, um beispielsweise thermoelektrische Generatoren aufbauen zu können. Es ist sehr wichtig, nach Möglichkeit strukturell ähnliche Komponenten miteinander zu vereinen, da diese auch in ihrer thermischen Ausdehnung ähnlich sind. Beispielsweise ist es sinnvoll, Bismuttellurid vom *n*-Typ  $\text{Bi}_2\text{Te}_3$ , mit dem *p*-Typ-Material Antimontellurid,  $\text{Sb}_2\text{Te}_3$ , zu kombinieren, um

---

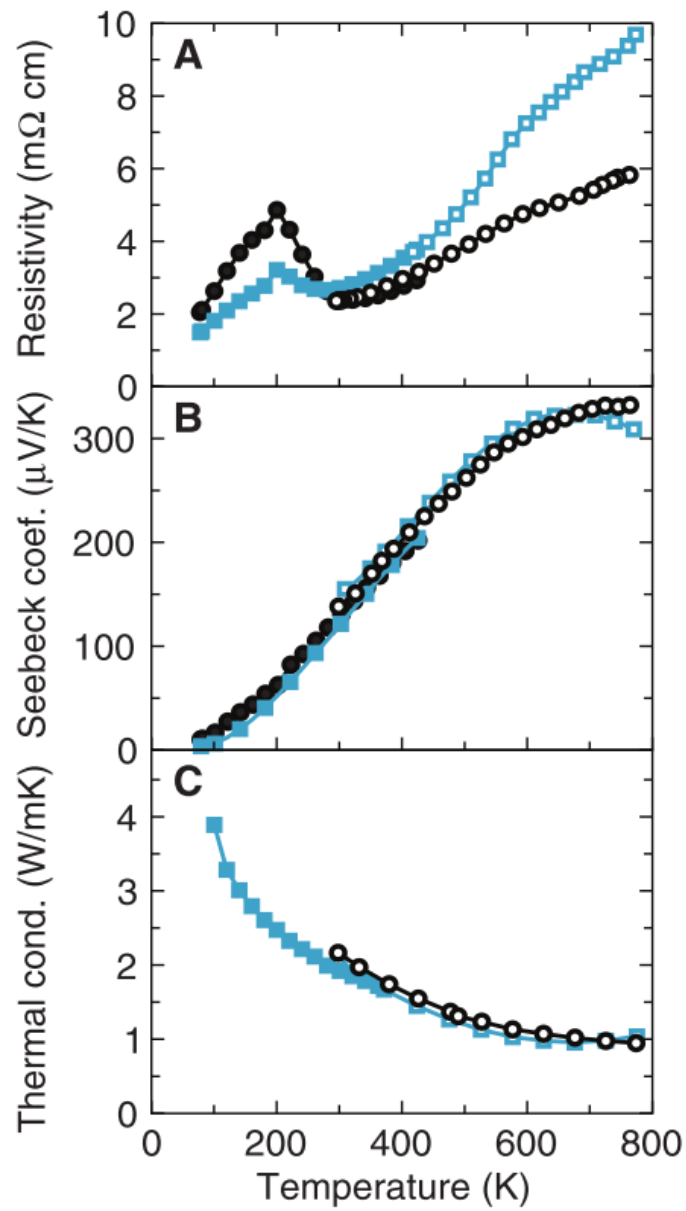
thermoelektrische Elemente zu generieren, die in einem Temperaturbereich von etwa 50 bis 100 °C äußerst effizient arbeiten.

Wie aus der Definition der Gütezahl  $ZT$  bekannt ist, kann durch Variation verschiedener Größen eine Optimierung des thermoelektrischen Materials erfolgen. Eine entscheidende Rolle spielt dabei die thermische Leitfähigkeit. Ziel ist es, diese möglichst gering zu halten, damit der Temperaturgradient innerhalb eines thermoelektrischen Elementes aufrechterhalten werden kann. Je größer die Wärmeleitfähigkeit eines Materials ist, desto schneller bricht der Temperaturgradient zusammen. Abbildung 38 zeigt eine Auswahl von Materialklassen, die extrem geringe thermische Leitfähigkeiten aufweisen. Zu den Substanzklassen mit extrem geringen Werten für die Wärmeleitfähigkeit zählen dabei die intermetallischen Phasen  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  und  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$ , sowie die Clathrate, wie beispielsweise  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$ . Diese zeichnen sich durch sehr komplexe Strukturelemente aus, an denen Phononen stark gestreut werden. Damit reduziert sich der phononische Anteil der thermischen Leitfähigkeit, welcher einen größeren Beitrag zur gesamten thermischen Leitfähigkeit aufweist als der elektronische Anteil. Die Zintl-Phase  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  beispielsweise weist  $[\text{MnSb}_4]^{9-}$ -Tetraeder,  $[\text{Sb}_3]^{7-}$ -Polyanionen, isolierte  $\text{Sb}^{3-}$ -Anionen, sowie dazwischen liegende  $\text{Yb}^{2+}$ -Kationen auf, welche ein äußerst komplexes Gerüst aufbauen [23]. Die Clathrate der Form  $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  bzw.  $\text{Sr}_8\text{Ga}_{16}\text{Ge}_{30}$  weisen ebenfalls äußerst komplexe Strukturen mit großen Käfigen auf, die durch Gallium- und Germanium-Atome aufgespannt werden, in welchen die Erdalkalimetalle Barium bzw. Strontium eingelagert werden [23].



**Abbildung 38:** Thermische Leitfähigkeiten ausgewählter Materialklassen in Abhängigkeit von der Temperatur [23].

Ein wichtiges thermoelektrisches Material ist ohne Zweifel Bleitellurid der Zusammensetzung PbTe [2]. Dieses vereint mehrere Eigenschaften, die für ein Thermoelektrikum notwendig sind: einen hohen Seebeck-Koeffizienten, eine hohe elektrische Leitfähigkeit sowie gleichzeitig eine geringe thermische Leitfähigkeit. Durch Dotierung mit dem aus der Borgruppe stammenden Metall Thallium können diese Eigenschaften weiter verbessert werden. Geringe Dotierungen mit Thallium von 1 bzw. 2 % reichen aus, um eine Verbesserung der Eigenschaften zu erzielen ( $\text{Tl}_{0,01}\text{Pb}_{0,99}\text{Te}$  bzw.  $\text{Tl}_{0,02}\text{Pb}_{0,98}\text{Te}$ ). Abbildung 39 zeigt die thermoelektrischen Eigenschaften der Thallium-dotierten Verbindungen von Bleitellurid. Dieses ist ein *p*-Typ-Material mit einem maximalen Wert von ca.  $300 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$  für den Seebeck-Koeffizienten bei einer Temperatur von etwa 800 K. Gleichzeitig zeigt PbTe das Verhalten eines metallischen Leiters, da der spezifische elektrische Widerstand mit zunehmender Temperatur zunimmt. Die thermische Leitfähigkeit nimmt mit zunehmender Temperatur ab (ca.  $1 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K}^{-1})$ ). Der thermoelektrische Gütewert  $ZT$  nimmt für  $\text{Tl}_{0,01}\text{Pb}_{0,99}\text{Te}$  einen Maximalwert von 0,8 bei 650 K an, für  $\text{Tl}_{0,02}\text{Pb}_{0,98}\text{Te}$  werden Werte von bis zu 1,5 bei einer Temperatur von 800 K realisiert [2]. Die  $ZT$ -Werte sind in Abbildung 40 gezeigt.



**Abbildung 39:** Thermoelektrische Eigenschaften von Thallium-dotiertem PbTe: *A:* spezifischer elektrischer Widerstand, *B:* Seebeck-Koeffizient, *C:* thermische Leitfähigkeit (blau:  $\text{Tl}_{0.01}\text{Pb}_{0.99}\text{Te}$ , schwarz:  $\text{Tl}_{0.02}\text{Pb}_{0.98}\text{Te}$ ) [2].

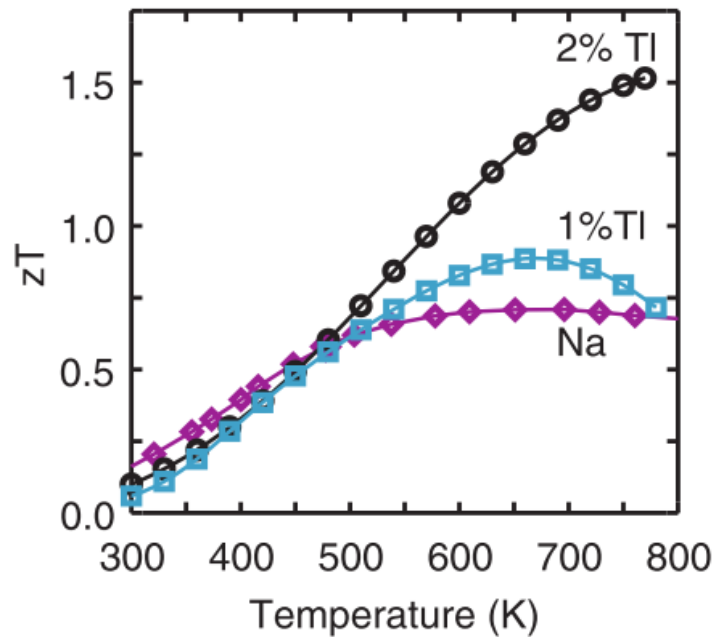


Abbildung 40:  $ZT$ -Werte für  $PbTe$  (blau:  $Tl_{0,01}Pb_{0,99}Te$ , schwarz:  $Tl_{0,02}Pb_{0,98}Te$ , violett:  $Na-PbTe$  (Referenz)) [2].

In der Literatur ist eine Vielzahl von unterschiedlichsten Substanzklassen bekannt, die thermoelektrisch interessant sind. Nachfolgend ist eine kleine Auswahl thermoelektrisch relevanter Substanzklassen zusammengefasst:

- **Telluride:** Neben Bleitellurid und Bismutellurid gibt es weitere Phasen, die sehr interessante thermoelektrische Eigenschaften zeigen. Dazu zählt beispielsweise  $CsBi_4Te_6$  mit einem  $ZT$ -Wert von 0,8 bei 220 K oder das modifizierte Bismutellurid  $Bi_{2-x}Sb_xTe_3$  mit einem  $ZT$ -Wert von 0,9 bei 320 K [23]. Diese Materialien werden in die Gruppe der Tieftemperatur-Thermoelektrika eingeordnet.
- **Skutterudite:** Eine weitere thermoelektrisch sehr interessante Materialklasse ist die Klasse der Skutterudite [23, 59], zu der Cobaltantimonid der Zusammensetzung  $CoSb_3$  zählt. Dieses ist sehr vielversprechend, da es thermische Leitfähigkeiten von weit unter  $1 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K}^{-1})$  zeigt [60]. Auch weitaus komplexere Verbindungen wie  $LaFe_3CoSb_{12}$  mit  $ZT$ -Werten von 0,8 bei 800 K sind nennenswerte Vertreter dieser Materialklasse [61].
- **Clathrate:** Die Clathrate der Form  $Ba_8Ga_{16}Ge_{30}$  bzw.  $Sr_8Ga_{16}Ge_{30}$  weisen, wie bereits erwähnt, komplexe Käfigstrukturen als charakteristische Strukturelemente auf, was zu einer starken Reduktion der thermischen Leitfähigkeit führt [62-64]. Außerdem zeigt z. B.  $Sr_8Ga_{16}Ge_{30}$  ein sehr stark  $n$ -leitendes Verhalten, welches sich in einem Seebeck-Koeffizienten von ca.  $-300 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$  bei einer Temperatur von 300 K äußert [65].



- **Intermetallische Phasen:** Eine sehr interessante Substanzklasse für thermoelektrische Untersuchungen stellen die intermetallischen Phasen dar. Zu diesen zählen zum einen HEUSLER- und Halb-HEUSLER-Phasen, wobei Halb-HEUSLER-Phasen stärker im Fokus thermoelektrischer Anwendungen stehen. Ein bekannter Vertreter dieser ist  $\text{TiNi}_{1+x}\text{Sn}$  [66], welches  $ZT$ -Werte von 0,55 bei Temperaturen um die 800 K für  $x = 0,06$  zeigt [67]. Weitere Vertreter sind  $\text{Zr}_{1-x}\text{Y}_x\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$  [68] oder  $\text{Hf}_{1-x}\text{Zr}_x\text{NiSn}_{1-y}\text{Sb}_y$  [69]. Zum anderen sind hier die ZINTL-Phasen zu nennen, welche ebenfalls hohes thermoelektrisches Potential besitzen. Die ZINTL-Phase  $\text{Ca}_x\text{Yb}_{1-x}\text{Zn}_2\text{Sb}_2$  zeigt maximale  $ZT$ -Werte von 0,55 für  $x = 0,25$  bei 800 K [70]. Ein sehr interessantes Beispiel für das thermoelektrische Konzept des "*phonon-glass/electron-crystal approach*" stellt die ZINTL-Phase Zinkantimonid  $\text{Zn}_4\text{Sb}_3$  dar, in welchem ungeordnet elementares Zink verteilt ist [71]. Das bekannteste Material, welches in den letzten Jahren intensiv untersucht wurde, ist  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$ , welches auch als "14-1-11-Phase" bezeichnet wird. Dieses zeigt erstaunliche  $ZT$ -Werte von  $> 1,0$  bei Temperaturen von 1250 K [72, 73]. Außerdem wurden zahlreiche Mischkristallreihen dieser Verbindung mit Elementen wie Calcium (auf der Ytterbium-Position) [74], Aluminium (auf der Mangan-Position) [75] oder Germanium (auf der Antimon-Position) [76] untersucht.

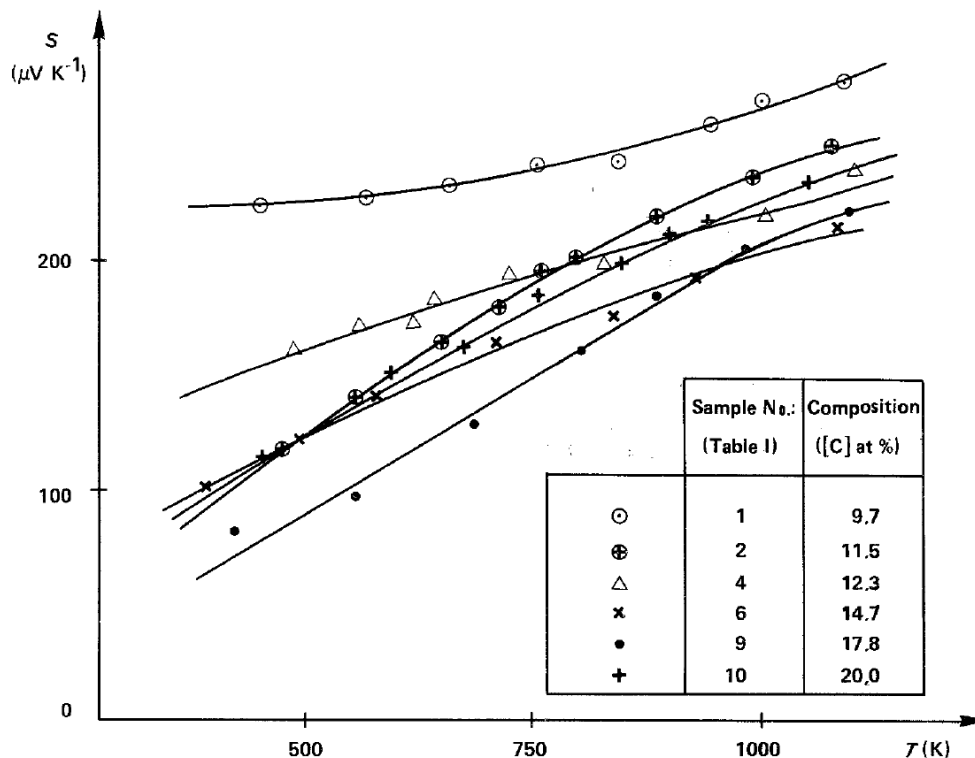
Wie sich in Abbildung 37 erkennen lässt, gibt es nur eine sehr geringe Anzahl an thermoelektrischen Materialien, die für den Hochtemperaturbereich geeignet sind. Zum einen ist die ZINTL-Phase  $\text{Yb}_{14}\text{MnSb}_{11}$  zu nennen, welche ein  $p$ -Typ-Material ist [72]. Zum anderen ist hier Siliciumgermanid der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{Si}_{1-x}\text{Ge}_x$  aufzuzählen, welches in Abhängigkeit vom Si : Ge-Verhältnis  $n$ - bzw.  $p$ -leitende Eigenschaften aufweist [77]. Als  $n$ -Typ-Material erreicht es  $ZT$ -Werte von bis zu 1,0 bei Temperaturen um die 1150 K, während es als  $p$ -Typ-Material Werte von 0,6 bei 1150 K aufweist. Da diese beiden Materialien im Hinblick auf die eingesetzten Elemente, sowohl bezüglich der Toxizität, Preis und der Verfügbarkeit, als kritisch einzustufen sind, müssen neue Substanzen entwickelt werden, die eine thermoelektrische Hochtemperaturaktivität zeigen. Verbunden mit diesen Faktoren, kristallisieren sich borhaltige Materialien wie Borcarbide oder Boride als interessante Vertreter heraus, die in der Lage sein könnten, diese betroffenen Materialklassen zu substituieren. Borcarbide und Boride zeichnen sich durch eine extrem hohe Temperaturstabilität (sehr hohe Schmelzpunkte, weit über 2200 K) aus. Gleichzeitig besitzen sie eine hohe Härte, welche vor

---

allem im Hinblick auf mechanische Anwendungen von großem Vorteil sein kann. Außerdem sind die hierbei eingesetzten Elemente wesentlich umweltschonender und zeichnen sich durch eine hohe Verfügbarkeit aus, welche sich auch auf die Wirtschaftlichkeit in der Forschung und Entwicklung dieser Materialien widerspiegelt. Im Gegensatz zu beispielsweise Bleitellurid weisen Borcarbide und Boride viel geringere Dichten auf, so dass beim Modulbau mit borhaltigen Komponenten hohe Gewichtseinsparungen erzielt werden können. Da in der Literatur nur wenige Beschreibungen von thermoelektrisch aktiven Boriden und Borcarbiden zu finden sind, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein verstärkter Fokus auf die Entwicklung von neuartigen borhaltigen thermoelektrischen Materialien gelegt, welche nachfolgend sehr detailliert beschrieben werden.

## **5.2. Borcarbid als thermoelektrisches Material: Stand der Literatur**

Borcarbide sowie Borcarbid-abgeleitete Materialien werden schon seit längerer Zeit bezüglich ihrer thermoelektrischen Eigenschaften untersucht. Besonders hervorzuheben sind die Arbeiten von Helmut WERHEIT [78, 79] sowie Michel BOUCHACOURT und Francois THEVENOT [80], welche Borcarbide ausführlich untersuchten und die thermoelektrischen Eigenschaften dieser Verbindungsklasse in Abhängigkeit von der Temperatur ermittelten. Dabei stellte sich heraus, dass Borcarbide die bis heute besten bekannten *p*-leitenden hochtemperaturstabilen thermoelektrischen Materialien sind, welche Bor-haltig sind. BOUCHACOURT und THEVENOT interessierten sich für die große Phasenbreite von Borcarbiden, welche sich von  $B_{4,3}C$  bis  $B_{10,5}C$  erstreckt. Sie untersuchten im Hinblick auf die Zusammensetzung der Borcarbide die thermoelektrischen Eigenschaften mit Hilfe von Proben, die durch Heißpress-Verfahren hergestellt worden sind. Abbildung 41 zeigt die Seebeck-Koeffizienten, welche temperaturabhängig für unterschiedlich zusammengesetzte Borcarbide aufgezeichnet worden sind [80]. Es lässt sich erkennen, dass Borcarbide, welche einen Kohlenstoff-Anteil von 9,7 Atomprozent besitzen, was einer Zusammensetzung von  $B_{9,3}C$  entspricht, die höchsten Seebeck-Koeffizienten aufweisen. Diese beginnen mit Werten um  $220 \mu V \cdot K^{-1}$  bei 200 K und steigen über den gesamten Temperaturbereich konstant an.



**Abbildung 41:** Seebeck-Koeffizienten für Borcarbide mit unterschiedlichen Zusammensetzungen [80].

WERHEIT beschreibt in späteren Arbeiten ebenfalls zusammenfassend die Seebeck-Koeffizienten verschiedener Borcarbide (Abbildung 42). Zudem wurden die Gütewerte von Borcarbiden rechnerisch ermittelt und eine Extrapolation für höhere Temperaturen durchgeführt (Abbildung 43). Es lässt sich sehr gut erkennen, welches enorme Potential Borcarbide besitzen, da sie bei sehr hohen Temperaturen thermoelektrisch aktiv werden. Leider sind bis heute alle gängigen Messmethoden apparatespezifischen Restriktionen unterworfen, sodass es kaum möglich ist, thermoelektrische Materialien über Temperaturen von 1273 K hinaus zu vermessen. WERHEIT schätzte ab, dass Borcarbide ab Temperaturen von ca. 1900 K einen  $ZT$ -Wert von 1,0 erreichen (bei konstant angenommener Wärmeleitfähigkeit). Als äußerst interessant stellt sich dabei heraus, dass Borcarbid nicht zu so genannten "Peak"- $ZT$ -Materialien zählt. Dies bedeutet, dass bis zu den maximalen Messtemperaturen kein Maximum im Gütewert durchlaufen wird, sondern der  $ZT$ -Wert ansteigt. Je höher die Temperatur ist, desto besser ist das Material im Hinblick auf seine thermoelektrische Leistung. Da bis heute kein Material bekannt ist, welches auf den ersten Blick als geeignetes Gegenstück zu den meisten  $n$ -leitenden Boriden fungieren könnte, ist Borcarbid immer noch die erste Wahl, um auf Grundlage dieser Ergebnisse weitere Untersuchungen durchzuführen. Jedoch muss kritisch ergänzt werden, dass Borcarbid zwar

sehr hohe und vor allem über weite Temperaturbereich konstante Seebeck-Koeffizienten aufweist, jedoch die elektrische Leitfähigkeit nicht zufriedenstellend ist.

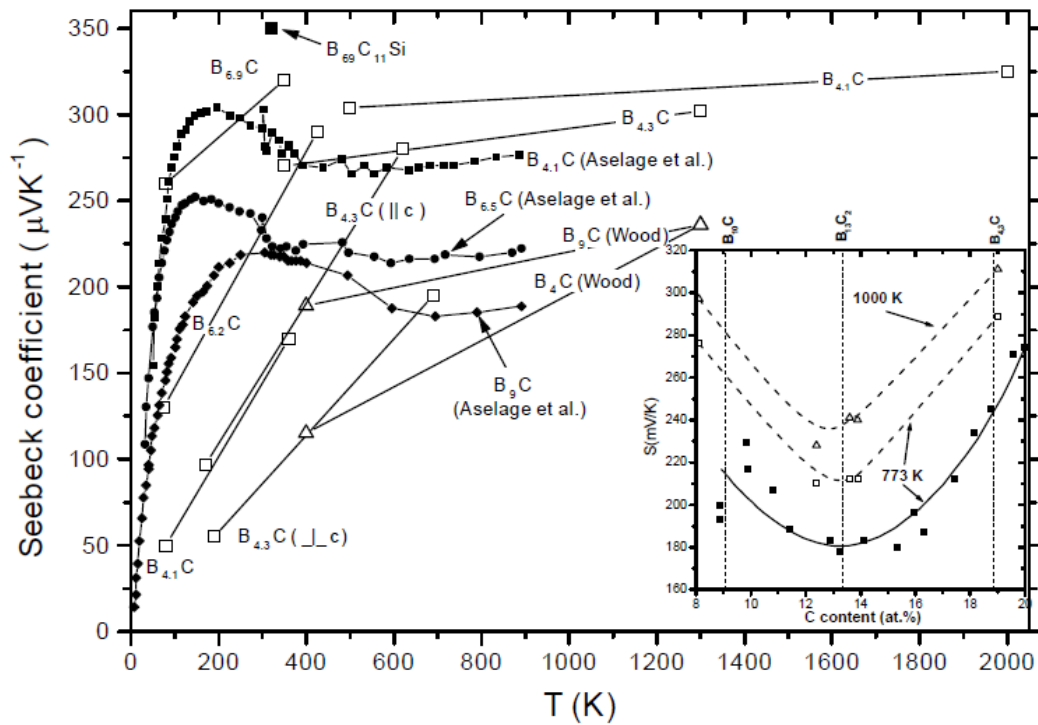


Abbildung 42: Seebeck-Koeffizienten für unterschiedlich zusammengesetzte Borcarbide [78, 79].

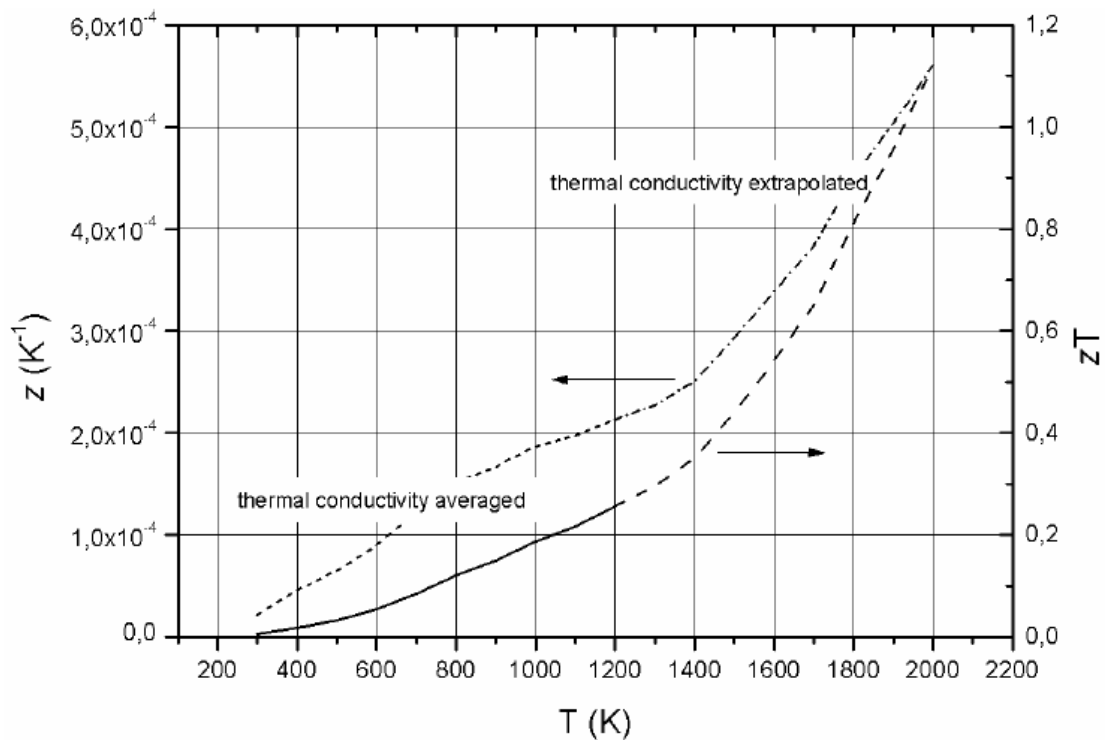
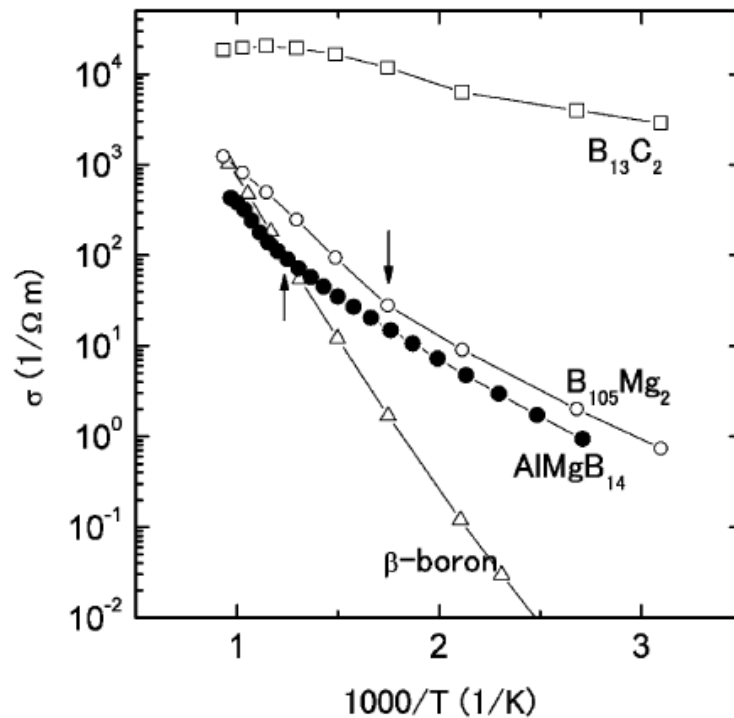


Abbildung 43: Z- und ZT-Werte für Borcarbid in Abhängigkeit von der Temperatur [79].

Abbildung 44 zeigt die elektrische Leitfähigkeit einiger ausgewählter Bor-haltiger Substanzen, darunter auch Borcarbid der Zusammensetzung  $B_{13}C_2$ , welche temperaturabhängig untersucht wurden. Zwar zeigt Borcarbid ein halbleitendes Verhalten, also eine steigende elektrische Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur, jedoch sind die Werte zu gering, um von einem hohem elektronischen Beitrag sprechen zu können ( $10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  bei 1000 K).



**Abbildung 44:** Elektrische Leitfähigkeiten einiger ausgewählter borreicher Verbindungen [81].

In der Literatur wurden bereits einige Maßnahmen unternommen, um die thermoelektrischen Eigenschaften von Borcarbiden bzw. Borcarbid-abgeleiteten Materialien zu verbessern. Dazu zählen beispielsweise Dotierungsversuche von LIU [82], welcher versuchte, Borcarbid mit dem Übergangsmetall Nickel zu dotieren. Jedoch bleibt es sehr umstritten, ob es überhaupt zu einem Einbau von Nickel in die Borcarbid-Struktur gekommen ist. Außerdem wurde durch diese Dotierung nur eine Verschlechterung der thermoelektrischen Eigenschaften, vor allem im Hinblick auf den Seebeck-Koeffizienten, erreicht. MORI et al. [83-85] untersuchten neue Borcarbid-abgeleitete Materialien wie beispielsweise  $Y_{1-x}B_{28,5}C_4$  [85], welche als Gegenstücke zu dem bereits erwähnten und lange literaturbekannten Borcarbid dienen sollen. Da die thermoelektrischen Eigenschaften dieser Materialien noch sehr schlecht sind, braucht man neue Ansatzpunkte und Ideen, um die Forschung bezüglich der Borcarbide und -ähnlicher Materialien erfolgreich fortzuführen.

### 5.3. Struktur von Borcarbid

Borcarbid der Zusammensetzung  $B_{13}C_2$  kristallisiert im trigonalen Kristallsystem in der Raumgruppe  $R\bar{3}m$  (Nummer 166). Die Gitterparameter betragen  $a = b = 5,618(1) \text{ \AA}$  und  $c = 12,099(5) \text{ \AA}$  mit den Winkeln  $\alpha = \beta = 90^\circ$  und  $\gamma = 120^\circ$  [86]. Abbildung 45 zeigt die Elementarzelle von Borcarbid in der hexagonalen Aufstellung.

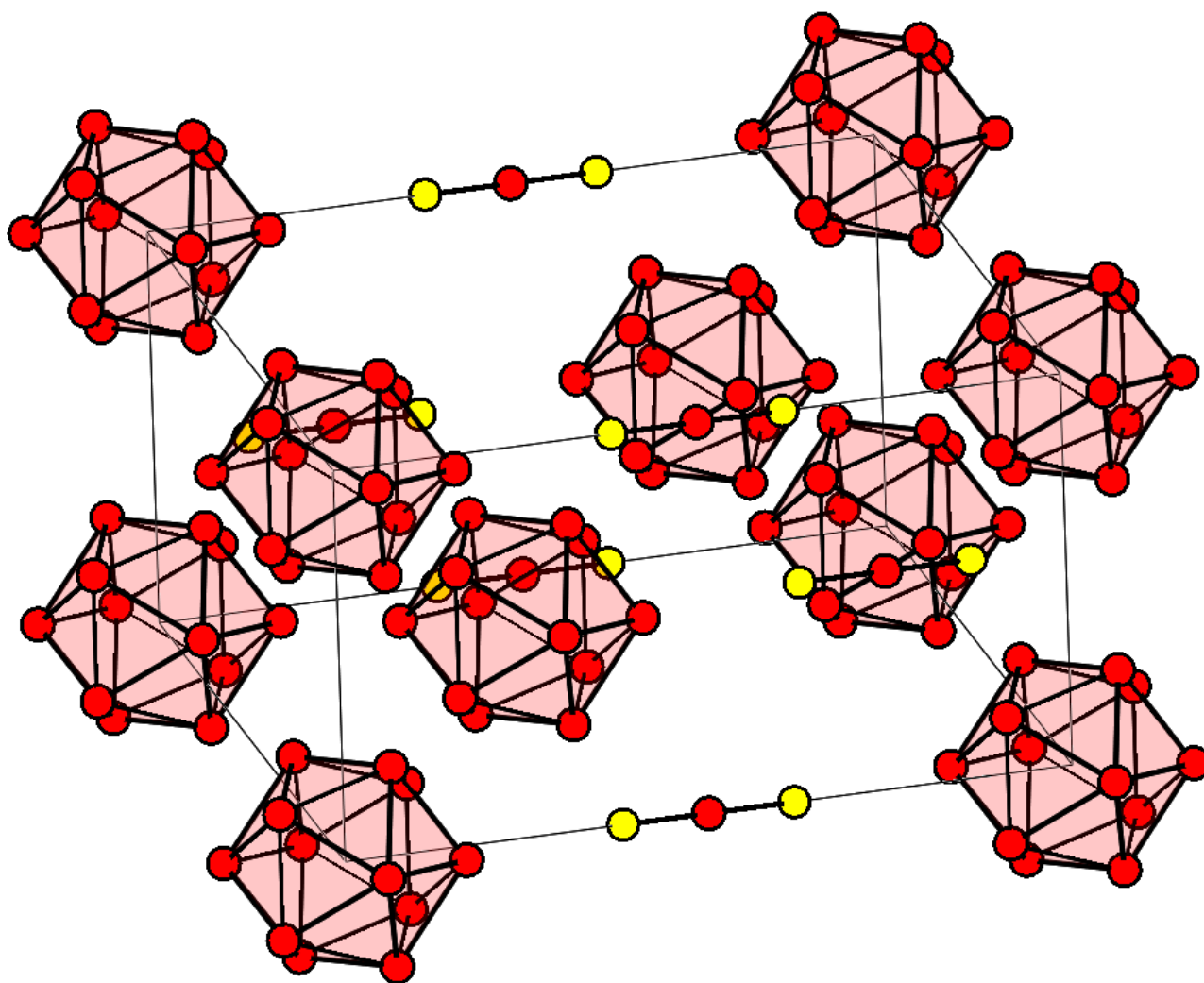


Abbildung 45: Elementarzelle von Borcarbid,  $B_{13}C_2$ , rot: Boratome, gelb: Kohlenstoffatome.

Wie sich erkennen lässt, werden die Ecken der Zelle mit  $B_{12}$ -Ikosaedern besetzt, welche charakteristische Strukturelemente für Borcarbid sind. Des Weiteren sind zwischen den Ikosaedern lineare Kohlenstoff-Bor-Kohlenstoff-Einheiten, kurz CBC-Ketten, anzutreffen. Diese sind dabei längs der  $c$ -Achse angeordnet. Das entspricht der langen Raumdiagonalen der rhomboedrischen Elementarzelle, in der man die Struktur analog der von  $\alpha$ -rhomboedrischem Bor auch beschreiben kann. Eine dazu analoge, aus reinen Boratomen bestehende

---

Modifikation ist unbekannt [13]. Es ist nicht weiter verwunderlich, dass eine große Phasenbreite vorliegt, da sowohl die Boratome innerhalb der CBC-Ketten als auch in den B<sub>12</sub>-Ikosaedern durch Kohlenstoffatome substituiert werden können. Würde man die Elementarzelle mit einem Kalottenmodell darstellen, ließe sich feststellen, dass sie so dicht gepackt ist, dass eine Einlagerung von Fremdatomen in freie Hohlräume nicht vorstellbar ist. Werden die CBC-Ketten durch andere Atome ersetzt, können die Strukturen von Borsilicid (Si-Si-Ketten), Borphosphid (P-P-Ketten) und Borarsenid (As-As-Ketten) abgeleitet werden.

## 5.4. Molekülchemische Methoden zur Synthese von Borcarbid

### 5.4.1. Stand der Literatur

Bereits in vorangegangenen Arbeiten wurden Versuche unternommen, Borcarbide über molekülchemische Synthesen mit anschließender Pyrolyse zu erhalten [15]. Dazu wurde auf schon literaturbekannte Synthese-Vorschriften zurückgegriffen, welche beschreiben, dass aus molekularen Precursoren direkt Borcarbid gewonnen werden kann [87, 88]. Diese Art von Precursor wird auch als "*Single-Source-Precursor*" bezeichnet, da er ohne Zusatz von anderen Komponenten bei der Pyrolyse das gewünschte Zielprodukt liefert. Es konnte jedoch gezeigt werden, dass ein in der Literatur beschriebener Precursor, welcher bei der Pyrolyse in einem Graphittiegel Borcarbid freisetzt [88], kein "*Single-Source-Precursor*" ist. Wird die Pyrolyse beispielsweise in einem Bornitridtiegel durchgeführt, kann keine Bildung von Borcarbid beobachtet werden [15]. Dies ist gleichbedeutend damit, dass eine zusätzliche Kohlenstoff-Quelle benötigt wird, um das gewünschte Verhältnis zwischen Bor- und Kohlenstoffatomen für die Bildung von Borcarbid zu gewährleisten.

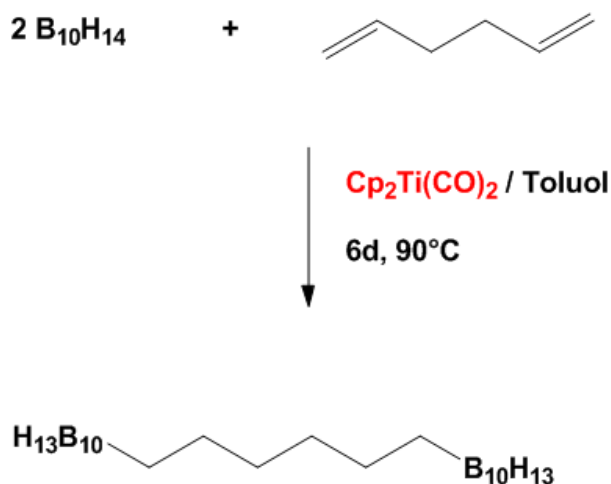
Im Rahmen dieser Arbeit sollen Synthesen für Precusoren näher beleuchtet werden, die in der Lage sind, bei der Pyrolyse direkt Borcarbid freizusetzen, ohne dass es zusätzlichen Komponenten bedarf. Dafür wurde als Ausgangspunkt auf eine literaturbekannte Synthese zurückgegriffen und diese weiter untersucht.

### 5.4.2. Multicage-Synthese von 6,6'-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-(B<sub>10</sub>H<sub>13</sub>)<sub>2</sub>

Für die Synthese von 6,6'-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-(B<sub>10</sub>H<sub>13</sub>)<sub>2</sub> [89-92] wurden als Ausgangsmaterialien *nido*-Decaboran B<sub>10</sub>H<sub>14</sub>, 1,5-Hexadien C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>, sowie der Katalysator Dicarbonylbis-(cyclopentadienyl)titan(II) Cp<sub>2</sub>Ti(CO)<sub>2</sub> verwendet. Die Ansatzgröße und die Reaktionsgleichung sind nachfolgend angegeben.

**Tabelle 6:** Einwaagen für die Synthese von 6,6'-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-(B<sub>10</sub>H<sub>13</sub>)<sub>2</sub>.

Summenformel	Molare Masse / g · mol <sup>-1</sup>	Stoffmenge / mmol	Masse / g
B <sub>10</sub> H <sub>14</sub>	122,22	16,896	2,065
C <sub>6</sub> H <sub>10</sub>	82,15	8,399	0,690
Cp <sub>2</sub> Ti(CO) <sub>2</sub>	234,09	0,812	0,190



**Abbildung 46:** Reaktionsschema für die Synthese von 6,6'-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-(B<sub>10</sub>H<sub>13</sub>)<sub>2</sub>.

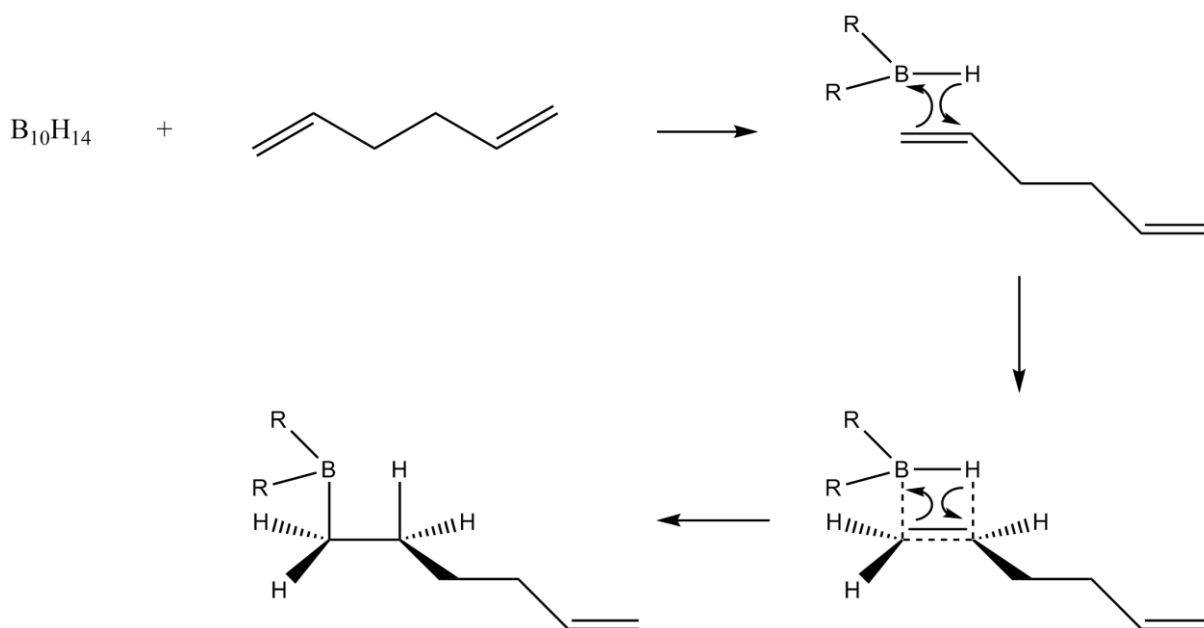
Decaboran, welches in Form weißer, plättchenförmiger Kristallite vorlag, wurde zusammen mit dem Katalysator Cp<sub>2</sub>Ti(CO)<sub>2</sub>, welcher als feines schwarzes Pulver vorlag, im Handschuhkasten unter Schutzgasbedingungen abgewogen und in einen Schlenk-Rundkolben überführt. Im Argon-Gegenstrom wurden im Anschluss 12,5 mL des vorher absolutierten Lösungsmittels Toluol sowie das Alken 1,5-Hexadien zugegeben. Die Reaktionslösung färbte sich nach Zugabe schlagartig dunkelbraun. Der unter Argon stehende Rundkolben wurde in ein mit flüssigem Stickstoff gefülltes Dewar-Gefäß gebracht, um das Reaktionsgemisch einzufrieren. Anschließend wurde der Rundkolben evakuiert, um die Gasphase innerhalb des Kolbens vollständig zu entfernen, und dann wieder auf Raumtemperatur erwärmt. Das Reaktionsgemisch wurde dann sechs Tage bei 90 °C gerührt. Während dieser Zeit änderte sich die Farbe des Reaktionsgemisches von dunkelbraun zu dunkelgrün. Nach abgeschlossener Reaktion wurde der Rundkolben mit Umgebungsluft belüftet. Zur Aufarbeitung des Produktes wurde eine Säulenchromatographie durchgeführt. Dazu wurde Kieselgel, welches als stationäre Phase fungiert, mit Toluol aufgeschlämmt und in die Chromatographiersäule überführt. Als mobile Phase wurde das Lösungsmittel Toluol verwendet, welches für die



Aufarbeitung nicht absolutiert sein muss. Die eluierte und aufgefangene Phase wies eine intensive gelbe Färbung auf. Mit Hilfe des Rotationsverdampfers wurde das überschüssige Lösungsmittel Toluol abdestilliert. Das Produkt, 6,6'-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-(B<sub>10</sub>H<sub>13</sub>)<sub>2</sub>, wurde als hellorange-farbener Feststoff mit einer Ausbeute von 92,57 % erhalten und über Nacht im Hochvakuum getrocknet. Zur Analytik wurde ein <sup>11</sup>B-NMR-Spektrum aufgenommen und die Signale und chemischen Verschiebungen mit den Daten aus der Literatur verglichen.

### 5.4.3. Reaktionsmechanismus: Hydroborierung

Bei der oben beschriebenen Reaktion handelt es sich um eine so genannte doppelte BROWN-Hydroborierung. Der Reaktionsmechanismus ist in nachfolgendem Schema gezeigt. Die Hydroborierung erfolgt in diesem Fall an beiden terminalen Doppelbindungen des Olefins, weshalb der Begriff „doppelte“ Hydroborierung verwendet wird.

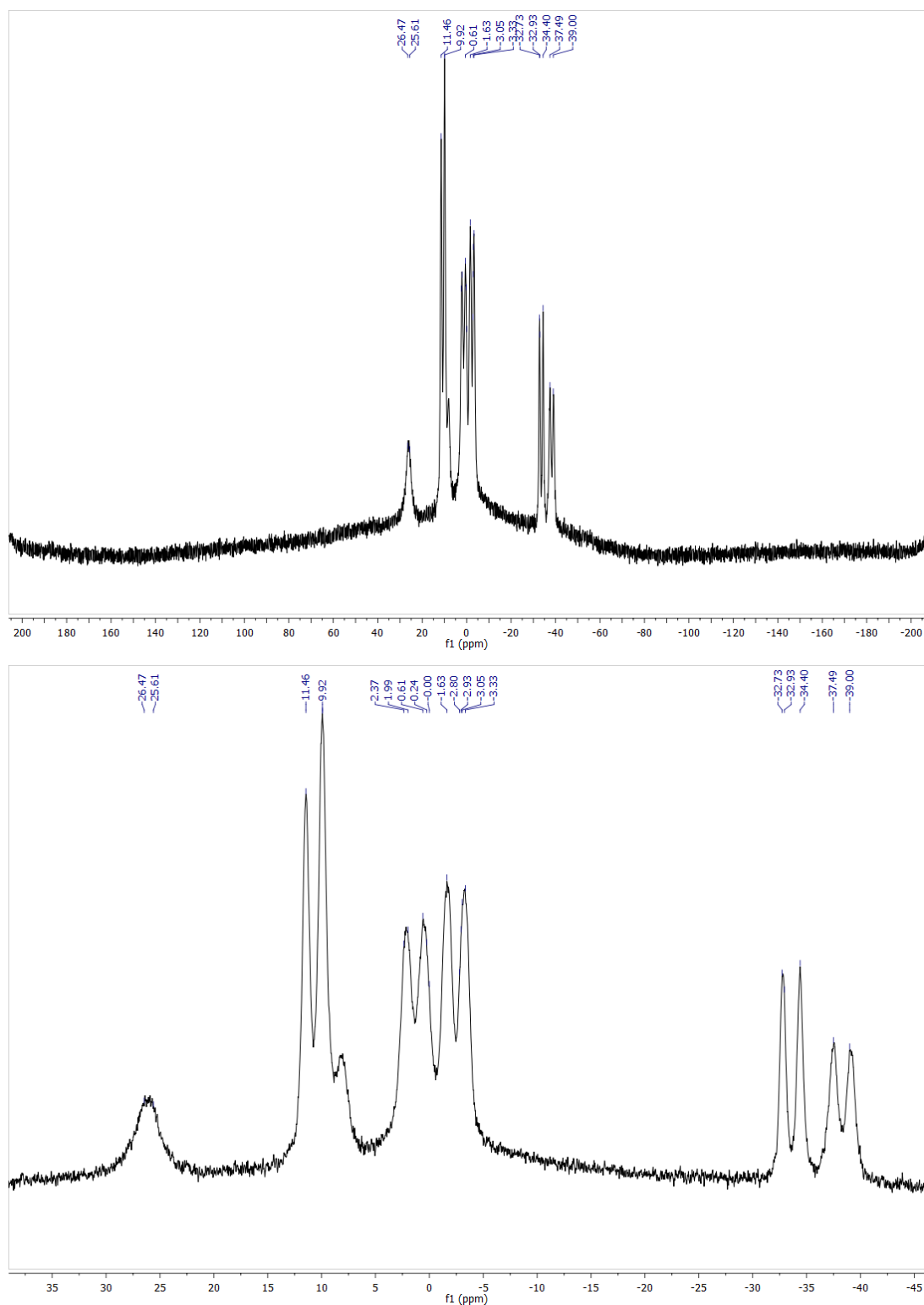


**Abbildung 47:** Reaktionsmechanismus der Hydroborierung von 1,5-Hexadien.

Die Hydroborierung kann als *syn*-Addition des Borans (hier: Decaboran) an das Olefin (hier: 1,5-Hexadien) betrachtet werden. Das Boran orientiert sich so an die Doppelbindung des Olefins, dass eine sterische Behinderung möglichst umgangen wird. Die Addition an die Doppelbindung erfolgt dabei stets selektiv, da das Boran an der sterisch zugänglichsten Position substituiert wird.

#### 5.4.4. $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von $6,6'-(\text{CH}_2)_6-(\text{B}_{10}\text{H}_{13})_2$

Zur Analyse des Produktes wurde ein  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum in  $\text{CDCl}_3$  aufgenommen. Nachfolgend ist das aufgenommene Spektrum gezeigt, wobei der ausschlaggebende Bereich (+40 bis -45 ppm) vergrößert dargestellt ist.

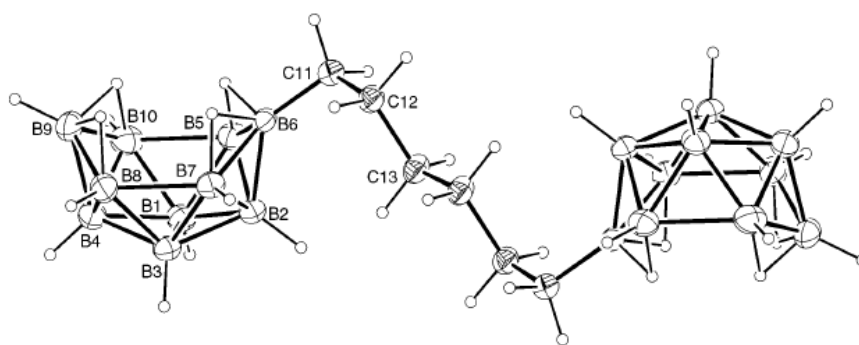


**Abbildung 48:**  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von  $6,6'-(\text{CH}_2)_6-(\text{B}_{10}\text{H}_{13})_2$ , oben: gesamter Messbereich, unten: Ausschnitt des signifikanten Bereichs.

Tabelle 7 zeigt die detektierten Signale, welche sehr gut mit den aus der Literatur [91] bekannten Werten übereinstimmen. Daher kann angenommen werden, dass es sich bei dem synthetisierten Produkt um  $6,6'-(\text{CH}_2)_6-(\text{B}_{10}\text{H}_{13})_2$  handelt. Da keine weiteren Fremdsignale, wie beispielsweise die Signale von Decaboran, zu beobachten sind, liegt das Produkt phasenrein vor. In Kombination mit Abbildung 49 ist zu sehen, welches Signal den einzelnen Boratomen zugeordnet werden kann. Die minimale Abweichung der chemischen Verschiebungen kann darauf zurückgeführt werden, dass die während der Messung vorliegende chemische Umgebung bei beiden Messungen leicht variiert, da in der Literatur deuteriertes Benzen als Lösungsmittel verwendet wurde, während im Rahmen dieser Arbeit deuteriertes Chloroform gewählt wurde.

**Tabelle 7:** Chemische Verschiebungen für  $6,6'-(\text{CH}_2)_6-(\text{B}_{10}\text{H}_{13})_2$  im Vergleich mit Literaturdaten [91].

Detektiertes Signal / ppm	Multiplizität	Zugeordnetes Boratom	Signal [91] / ppm
26,0	s	B6	25,4
10,7	d	B1, B3	9,9
8,1	d	B9	8,2
0,4	d	B5, B7	0,4
-3,2	d	B8, B10	-3,2
-33,6	d	B2	-34,3
-38,2	d	B4	-39,0



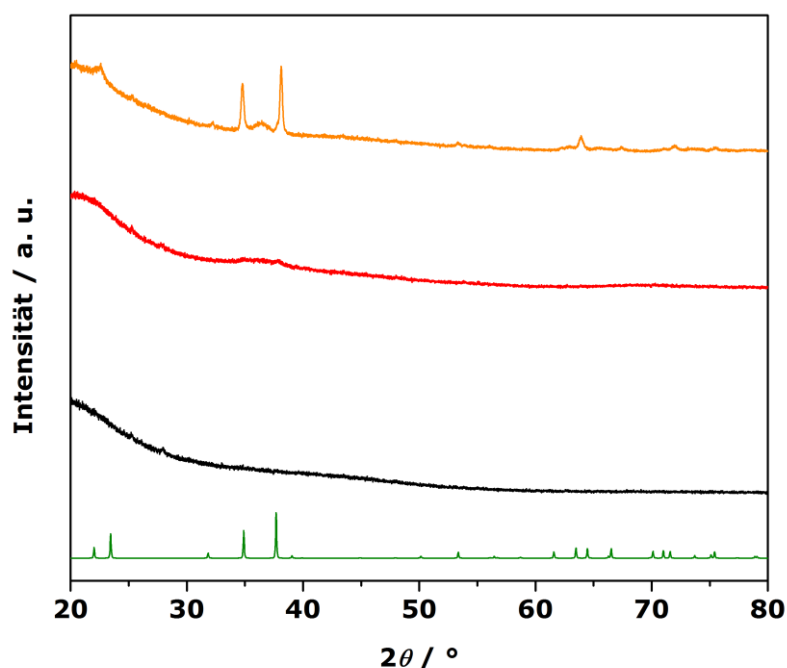
**Abbildung 49:** Zeichnung von  $6,6'-(\text{CH}_2)_6-(\text{B}_{10}\text{H}_{13})_2$  [91].

#### 5.4.5. Pyrolyse von 6,6'-(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>-(B<sub>10</sub>H<sub>13</sub>)<sub>2</sub>

Das Ziel, Borcarbide über zuvor molekülchemisch synthetisierte Precursor-Verbindungen zu erhalten, wurde durch Pyrolyse des Precursors zu erreichen versucht. Dazu wurde eine kleine Menge des Precursors in einen Schlenk-Kolben gegeben und unter stetigem Argon-Strom vorsichtig auf 400 °C erhitzt. Es wurde unter Luft- und Feuchtigkeitsausschluss gearbeitet, um eine Verbrennung des Precursors mit Sauerstoff zu vermeiden. Bei einer Temperatur von etwa 250 – 300 °C beginnt die Zersetzung des Stoffs unter der Entwicklung eines weißen Rauchs, welcher mit Hilfe des Argon-Stroms in eine Waschflasche geleitet wurde. Nach drei Stunden bei 400 °C wurde die Pyrolyse beendet. Der erhaltene Feststoff weist eine glänzend schwarze Beschaffenheit auf. Eine pulverdiffraktometrische Analyse zeigt, dass das erhaltene Produkt röntgenamorph ist und keine Reflexe des gewünschten Borcarbids zu erkennen sind. Um ein kristallineres Produkt zu erlangen, wurde das schwarze Produkt homogenisiert und folgenden Temperaturbehandlungen unterworfen:

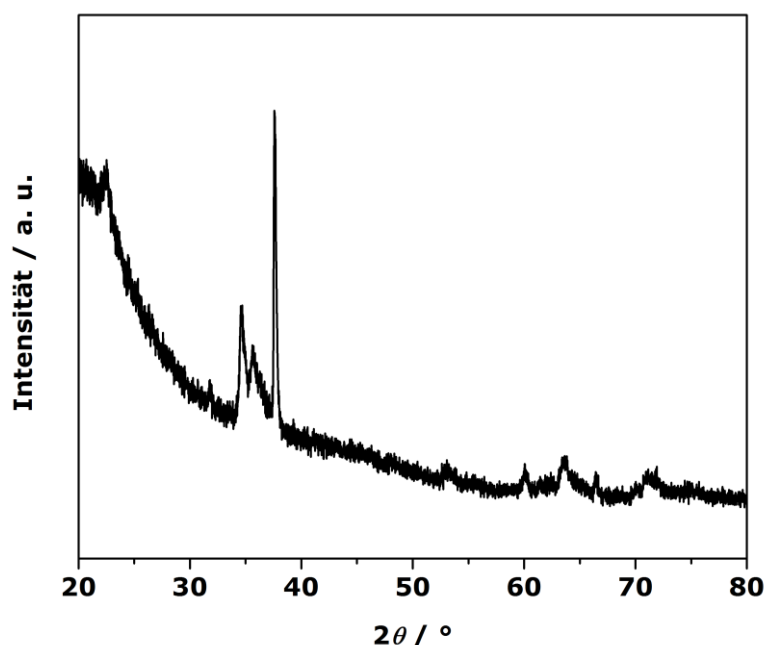
1. Drei Stunden im Argon-Strom bei 400 °C im Rohrfen
2. Drei Stunden bei 1100 °C im Rohrfen (Argon-Strom, Aufheizrate 10 °C / Min., Abkühlrate: 3 °C / Min.)
3. Sechs Stunden bei 1300 °C im Rohrfen (Argon-Strom, Aufheizrate 10 °C / Min., Abkühlrate: 3 °C / Min.)

Nach jedem einzelnen Temperaturschritt wurde eine kleine Menge des Produktes für pulverdiffraktometrische Analysen entnommen. Die Messungen sind in Abbildung 50 gezeigt. Es ist zu sehen, dass die Probe mit zunehmender Temperatur kristalliner wird und sich langsam die Reflexe des gewünschten Borcarbids zeigen. Dabei lassen sich vor allem die Reflexe bei 23,545°, 31,987°, 35,034°, 37,870°, 53,591° und 63,787° 2θ ([86, 93]) eindeutig erkennen und zuordnen. Wie bereits erwähnt wurde, sollte die idealisierte Struktur von geordnetem Borcarbid B<sub>13</sub>C<sub>2</sub> reine C-B-C-Ketten zwischen den B<sub>12</sub>-Ikosaedern aufweisen. Borcarbide zeigen jedoch eine Phasenbreite von B<sub>4,3</sub>C bis B<sub>6,5</sub>C auf. Aufgrund der Fehlordnung und der Variation der Zusammensetzung können sich die Eigenschaften der Borcarbide stark voneinander unterscheiden.



**Abbildung 50:** Röntgenpulverdiffraktogramme nach den verschiedenen Temperatur-Schritten (schwarz: Schritt 1 (400 °C), rot: Schritt 2 (1100 °C), orange: Schritt 3 (1300 °C), grün: Referenz  $B_{13}C_2$  [86]).

Mit diesem Experiment konnte gezeigt werden, dass das Verhältnis zwischen Bor- und Kohlenstoffatomen im Precursor  $6,6'-(CH_2)_6-(B_{10}H_{13})_2$  ausreicht, um Borcarbid ohne zusätzliche Bor- oder Kohlenstoffquelle zu synthetisieren. Da die Pyrolyse unter Argon stattfand, kann ein Fremdeinfluss (Luftsauerstoff und -feuchtigkeit) auf die Bildung des Borcarbids ausgeschlossen werden. Da diese Pyrolyseprozedur sehr aufwendig und langwierig war, wurde in einem zweiten Ansatz ein kleiner Teil des Precursors an Luft pyrolysiert. Dazu wurde er mit Hilfe eines Bunsenbrenners im Porzellantiegel erhitzt. Während dieser Prozedur entwickelte sich ebenfalls ein weißer Rauch, wobei auch eine leichte Grünfärbung der Flamme des Bunsenbrenners erkennbar war. Diese Grünfärbung kann darauf zurückgeführt werden, dass gasförmige Bor-haltige Spezies entstanden sind. Das schwarze Produkt aus dem Porzellantiegel war ebenfalls röntgenamorph und wurde homogenisiert und zwei Stunden bei Temperaturen zwischen 1500 und 1700 °C im Hochfrequenz-Induktionsofen unter Schutzgas thermisch behandelt. Das Röntgenpulverdiffraktogramm dieser Probe ist in Abbildung 51 gezeigt.



**Abbildung 51:** Röntgenpulverdiffraktogramm der an Luft pyrolysierten und anschließend thermisch behandelten Probe von  $6,6'-(\text{CH}_2)_6-(\text{B}_{10}\text{H}_{13})_2$ .

Auch bei dieser Probe handelt es sich eindeutig um Borcarbid (Lage der Reflexe stimmen mit Literaturdaten überein). Aus dieser Beobachtung lässt sich schließen, dass auch eine Pyrolyse an Luft die Bildung von Borcarbid aus dem Precursor erlaubt. Somit kann der Aufwand der Pyrolyse deutlich reduziert werden. Da die Ausbeute des Borcarbids sehr gering war, konnte nicht genug Material gesammelt werden, um eine hochverdichtete Probe für die Messung und den Vergleich mit literaturbekannten thermoelektrischen Eigenschaften von Borcarbid zu produzieren. Es handelt sich hier um eine „*Single Source*“-Synthese von Borcarbid.

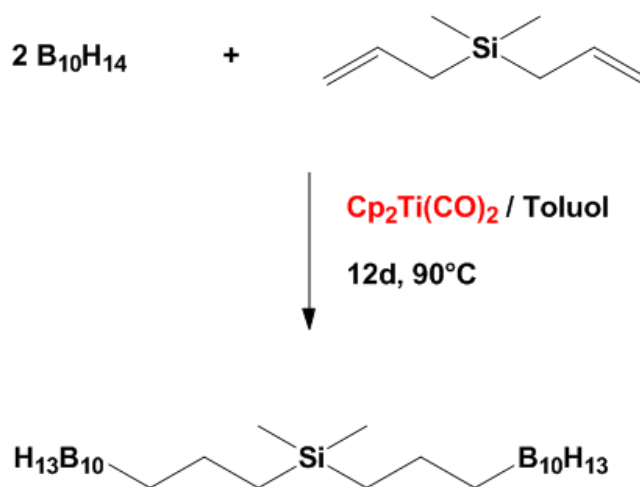
Diese erfolgreiche Precursor-Synthese und -Pyrolyse kann der Ansatzpunkt für die angestrebte Synthese metallhaltiger Borcarbide sein. Durch den Einbau eines metallhaltigen Alkens in einen Precursor, der  $6,6'-(\text{CH}_2)_6-(\text{B}_{10}\text{H}_{13})_2$  ähnelt, wurde erhofft, ein mit dem entsprechenden Halbmetall oder Metall dotiertes Borcarbid zu erhalten. Als möglicher Kandidat für die Precursor-Synthese wurde zunächst Diallyldimethylsilan  $\text{C}_8\text{H}_{16}\text{Si}$  erprobt, da dieses zwei terminale Doppelbindungen aufweist, welche für die Hydroborierung notwendig sind und gleichzeitig den Halbleiter Silicium beinhaltet. Die Synthese sowie Pyrolyse sind nachfolgend beschrieben.

#### 5.4.6. Synthese von $(\text{CH}_3)_2\text{Si}-(6-(\text{CH}_2)_3\text{-B}_{10}\text{H}_{13})_2$

Die Synthese von  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}-(6-(\text{CH}_2)_3\text{-B}_{10}\text{H}_{13})_2$  erfolgte analog zu der von  $6,6'-(\text{CH}_2)_6-(\text{B}_{10}\text{H}_{13})_2$ . Jedoch wurde das Alken 1,5-Hexadien durch Diallyldimethylsilan ersetzt. Die Einwaagen sowie die Reaktionsgleichung sind nachfolgend aufgeführt. Bei der Durchführung wurden alle Versuchsschritte analog zu der Synthese von  $6,6'-(\text{CH}_2)_6-(\text{B}_{10}\text{H}_{13})_2$  durchgeführt. Für die Umsetzung zu  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}-(6-(\text{CH}_2)_3\text{-B}_{10}\text{H}_{13})_2$  wurde eine Reaktionsdauer von zwölf Tagen bei einer Temperatur von 90 °C gewählt. Das Produkt liegt ebenfalls als hellorange-farbener Feststoff, der mit einer Ausbeute von 83,86 % erhalten wurde, vor.

**Tabelle 8:** Einwaagen für die Synthese von  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}-(6-(\text{CH}_2)_3\text{-B}_{10}\text{H}_{13})_2$ .

Summenformel	Molare Masse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	Stoffmenge / mmol	Masse / g
$\text{B}_{10}\text{H}_{14}$	122,22	9,000	1,100
$\text{C}_8\text{H}_{16}\text{Si}$	140,30	4,500	0,630
$\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CO})_2$	234,09	0,685	0,160

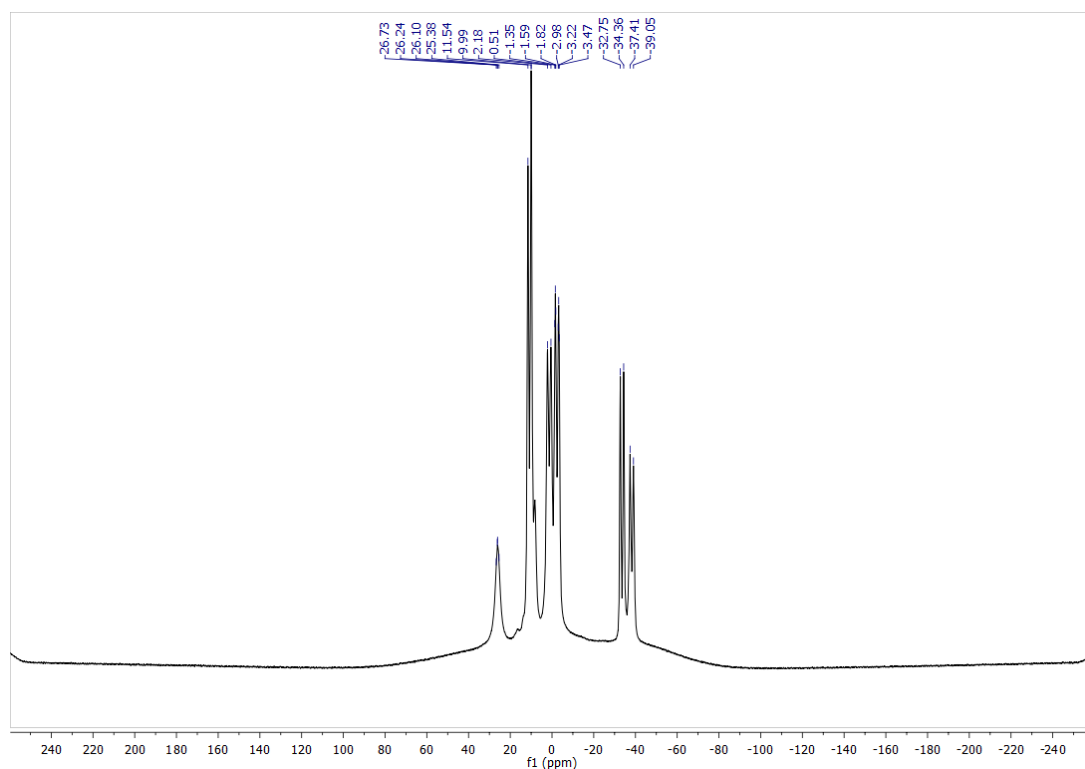


**Abbildung 52:** Reaktionsschema für die Synthese von  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}-(6-(\text{CH}_2)_3\text{-B}_{10}\text{H}_{13})_2$ .

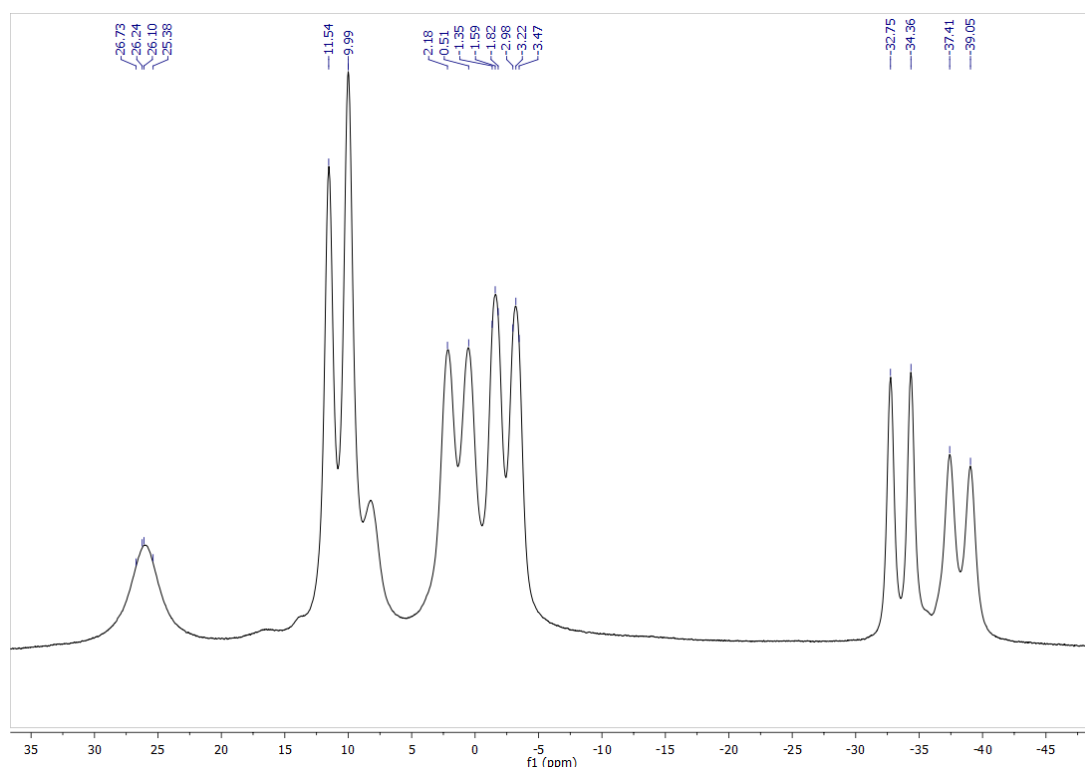
Auch dieser Synthese liegt als Reaktionsmechanismus eine doppelte Hydroborierung zugrunde. Die Reaktionsdauer muss in diesem Fall verdoppelt werden, um eine vollständige Umsetzung des reaktionsträgeren Diallyldimethylsilans zu gewährleisten. Zur Analyse wurde ein  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum des in  $\text{CDCl}_3$  gelösten Produktes aufgenommen und die Signale und chemischen Verschiebungen mit denen aus der Literatur verglichen.

#### 5.4.7. $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von $(\text{CH}_3)_2\text{Si}-(6-(\text{CH}_2)_3\text{-B}_{10}\text{H}_{13})_2$

Nachfolgend ist das  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum des Precursors  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}-(6-(\text{CH}_2)_3\text{-B}_{10}\text{H}_{13})_2$  zu sehen. Die Signale und chemischen Verschiebungen sind eindeutig den in Literatur für diesen Precursor beschriebenen Werten zuzuordnen (Tabelle 9). Es ist außerdem zu erkennen, dass das Produkt phasenrein entstanden ist und keine Ausgangsstoffe oder Nebenprodukte vorliegen. Die chemischen Verschiebungen weichen minimal von denen des Precursors 6,6'-( $\text{CH}_2$ )<sub>6</sub>-( $\text{B}_{10}\text{H}_{13}$ )<sub>2</sub> ab, da das verwendete Olefin eine leicht veränderte chemische Umgebung verursacht. Außerdem hat möglicherweise die Variation des Lösungsmittels wieder einen geringen Einfluss auf die chemischen Verschiebungen. Die jeweiligen Boratome sind den jeweiligen Atomen aus Abbildung 49 zuzuordnen.







**Abbildung 53:**  $^{11}\text{B}$ -NMR-Spektrum von  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}-(6-(\text{CH}_2)_3\text{B}_{10}\text{H}_{13})_2$ , oben: gesamter Messbereich, unten: Ausschnitt des signifikanten Bereichs.

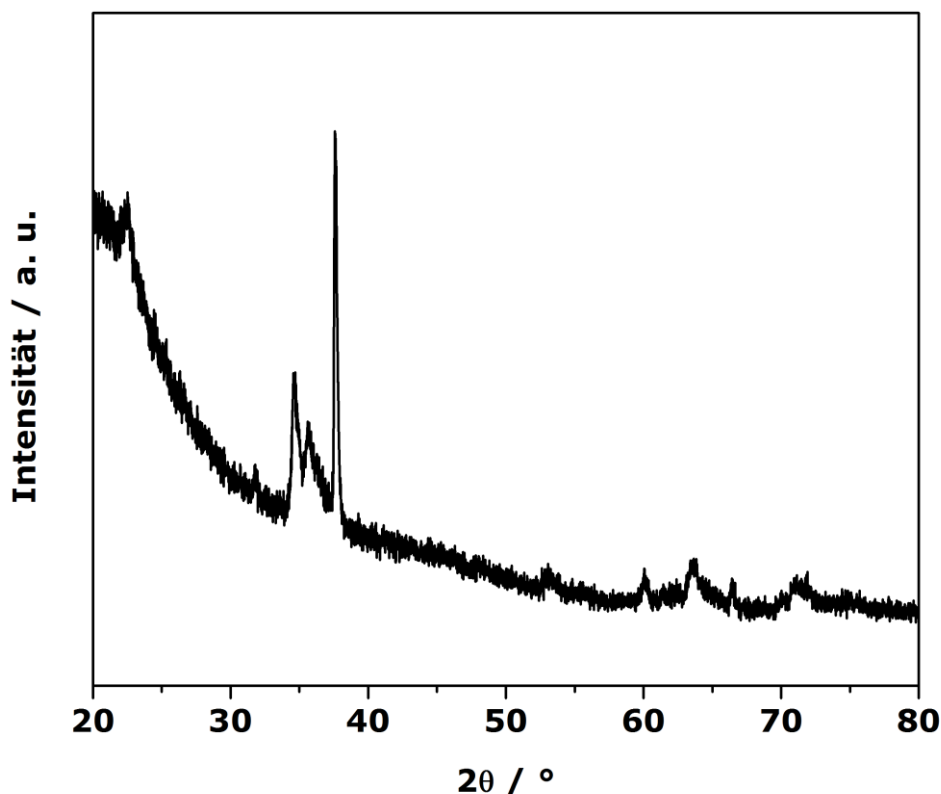
**Tabelle 9:** Chemische Verschiebungen für  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}-(6-(\text{CH}_2)_3\text{B}_{10}\text{H}_{13})_2$  im Vergleich mit Literaturdaten [91].

Detektiertes Signal / ppm	Multiplizität	Zugeordnetes Boratom	Signal [91] / ppm
26,1	s	B6	24,6
10,8	d	B1, B3	10,4
8,8	d	B9	8,7
1,3	d	B5, B7	0,4
-3,2	d	B8, B10	-3,1
-33,6	d	B2	-34,1
-38,2	d	B4	-38,6

#### 5.4.8. Pyrolyse von $(\text{CH}_3)_2\text{Si}-(6-(\text{CH}_2)_3\text{B}_{10}\text{H}_{13})_2$

Die Pyrolyse erfolgte analog zu der des ersten Precursors in einem Porzellantiegel mit Hilfe eines Bunsenbrenners. Das erhaltene schwarz glänzende Produkt wurde anschließend homogenisiert und im Hochfrequenz-Induktionsofen bei 1500 – 1700 °C thermisch nachbehandelt. Die Analyse des Feststoffs erfolgte über Röntgenpulverdiffraktometrie. Das Pulverdiffraktogramm, welches nachfolgend abgebildet ist, lässt erkennen, dass Borcarbid als Hauptphase entstanden ist [86, 93]. Entgegen der gewünschten Erwartungen ist keine Aufweitung der Borcarbid-Struktur erkennbar (keine Verschiebung der Reflexe). Jedoch ist

eine weitere Phase innerhalb des Systems eindeutig erkenn- und charakterisierbar. Dabei handelt es sich um Siliciumcarbid, SiC. Die Reflexe bei  $34,840^\circ$ ,  $35,700^\circ$ ,  $38,235^\circ$  und  $60,155^\circ$   $2\theta$  sind eindeutig der Siliciumcarbid-Phase zuzuordnen [94]. Es ist erkennbar, dass der Precursor bei der Pyrolyse zu den beiden stabilen Carbiden (Borcarbid und Siliciumcarbid) umgewandelt wird. Es war hier nicht möglich, über die molekülchemische Synthese eines „Single Source“-Precursors und die anschließende kontrollierte Pyrolyse ein dotiertes Borcarbid zu erhalten.



**Abbildung 54:** Röntgenpulverdiffraktogramm der an Luft pyrolysierten und anschließend thermisch behandelten Probe von  $(\text{CH}_3)_2\text{Si}-(6-(\text{CH}_2)_3\text{B}_{10}\text{H}_{13})_2$ .

## 5.5. Borcarbid-Metallborid-Komposite

### 5.5.1. Zielsetzung

Da kein nennenswerter Erfolg über den molekülchemischen Weg zu verzeichnen war, wurde ein neuer Zugang zur Verbesserung der physikalischen Eigenschaften von Borcarbid gewählt, die Synthese von Borcarbid-Metallborid-Kompositen. Dieser Ansatz besteht darin, dass die chemischen, mechanischen und zum Teil auch physikalischen Eigenschaften des Borcarbids

---

erhalten werden (Stabilität bis in den Hochtemperaturbereich, hohe Härte, stark positiver Seebeck-Koeffizient) und mit denen eines geeigneten Metallborids (höhere elektrische Leitfähigkeit) kombiniert werden. Bei diesem Unternehmen müssen jedoch einige Aspekte beachtet werden. Zum einen müssen thermische Ausdehnungskoeffizienten sowie Dichten der zu kombinierenden Substanzen beachtet werden, da es innerhalb des Systems zu keiner Phasenseparation kommen soll. Das Komposit-Material sollte möglichst homogen aufgebaut sein, da beispielsweise sonst nur die elektrische Leitfähigkeit des besser leitenden Teils bei der Messung bestimmt wird. Zum anderen müssen beide Materialien sehr hohe Schmelztemperaturen aufweisen, da die Verdichtung der Materialien bei Temperaturen um die 2000 °C und höher stattfindet. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei verschiedene Wege für die Synthese solcher Borcarbid-Metallborid-Komposite gewählt, welche nachfolgend detailliert beschrieben werden. Der Begriff Komposit beschreibt ein Material, welches aus zwei oder mehr chemischen Stoffen kombiniert ist und andere Eigenschaften aufweist, als die reinen Komponenten.

#### **5.5.2. Synthese und Charakterisierung von Borcarbid-Metallborid-Kompositen durch druckloses Sintern**

Für die Darstellung von Borcarbid-Metallborid-Kompositen wurde zunächst der Hochfrequenz-Induktionsofen gewählt, da es mit diesem möglich ist, sehr hohe Temperaturen zu erreichen, welche für das drucklose Sintern von Borcarbiden sowie Metallboriden nötig sind. Dazu wurde kommerziell erworbenes Borcarbid (Sigma Aldrich, Partikelgröße: bis zu 200 mesh, entspricht: bis zu 74  $\mu\text{m}$ ) mit reinen Metallen vermischt. Die gewählten Metalle und Mengenverhältnisse sind in Tabelle 10 gegeben. Für jeden Ansatz wurden 1,5 g Borcarbid und je 5 mol-% des jeweiligen Metalls gewählt. Das gut homogenisierte Gemenge wurde in einen Bornitridtiegel gefüllt (Innendurchmesser 12,7 mm). Als Außentiegelmaterial wurde Graphit gewählt (vgl. Abbildung 14). Nachdem die Tiegelkombination im Induktionsofen eingebaut worden war, wurde das Temperaturprogramm gestartet. Dabei wurde bei einem geringen Argon-Unterdruck von etwa 300 mbar gearbeitet. Somit war der Reaktor beim Aufheizen der Probe keinem starken Überdruck durch thermische Ausdehnung ausgesetzt. Die Probe wurde mit einer Heizrate von etwa 25 °C / Min (entspricht 0,5 A Generatorleistung alle drei Minuten) auf eine Temperatur von 1500 °C erhitzt. Nachdem das Plateau erreicht worden war, wurde die Temperatur 30 Minuten gehalten und im Anschluss mit einer Rate von

35 °C / Min (entspricht 0,5 A Generatorleistung alle zwei Minuten) abgekühlt. Nach dieser Vorreaktion wurde das Reaktionsgemenge erneut homogenisiert und ein kleiner Teil für pulverdiffraktometrische Untersuchungen entnommen. Der Rest des Gemenges wurde in einen Bornitridtiegel gefüllt (Innendurchmesser 4 mm, Länge 40 mm) und mit einem geeigneten stäbchenförmigen Werkzeug handfest zusammengedrückt. Es ist darauf zu achten, dass dieser Vorgang sehr vorsichtig durchgeführt wird, da die Bornitridtiegel äußerst weich sind und sehr leicht zerbrechen. Die Tiegel wurden etwa zu drei Viertel mit der Probe befüllt (vgl. Abbildung 14). Als Außentiegelmaterial wurde Tantal gewählt. Die Tiegelkombination wurde wieder in das Zentrum der Spule des Induktionsofens eingebaut. Die Probe wurde nun mit denselben Heiz- und Abkühlraten behandelt wie bei der Vorreaktion, jedoch wurde eine maximale Zieltemperatur von etwa 2400 °C gewählt, welche jedoch nur drei bis fünf Minuten gehalten wurde.

**Tabelle 10:** Einwaagen für die Darstellung der Borcarbid-Metallborid-Komposite durch druckloses Sintern.

Verwendete Substanzen	Molare Masse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	Stoffmenge / mmol	Einwaage / g	Entstehendes Metallborid
$\text{B}_{13}\text{C}_2$ („ $\text{B}_4\text{C}$ “)	55,25	27,15	1,500	-
Sc	44,96	1,35	0,061	$\text{ScB}_2$
Ti	47,88	1,35	0,065	$\text{TiB}_2$
V	50,94	1,35	0,069	$\text{VB}_2$
Dy	162,50	1,35	0,221	$\text{DyB}_4$
Tm	168,93	1,35	0,229	$\text{TmB}_4$

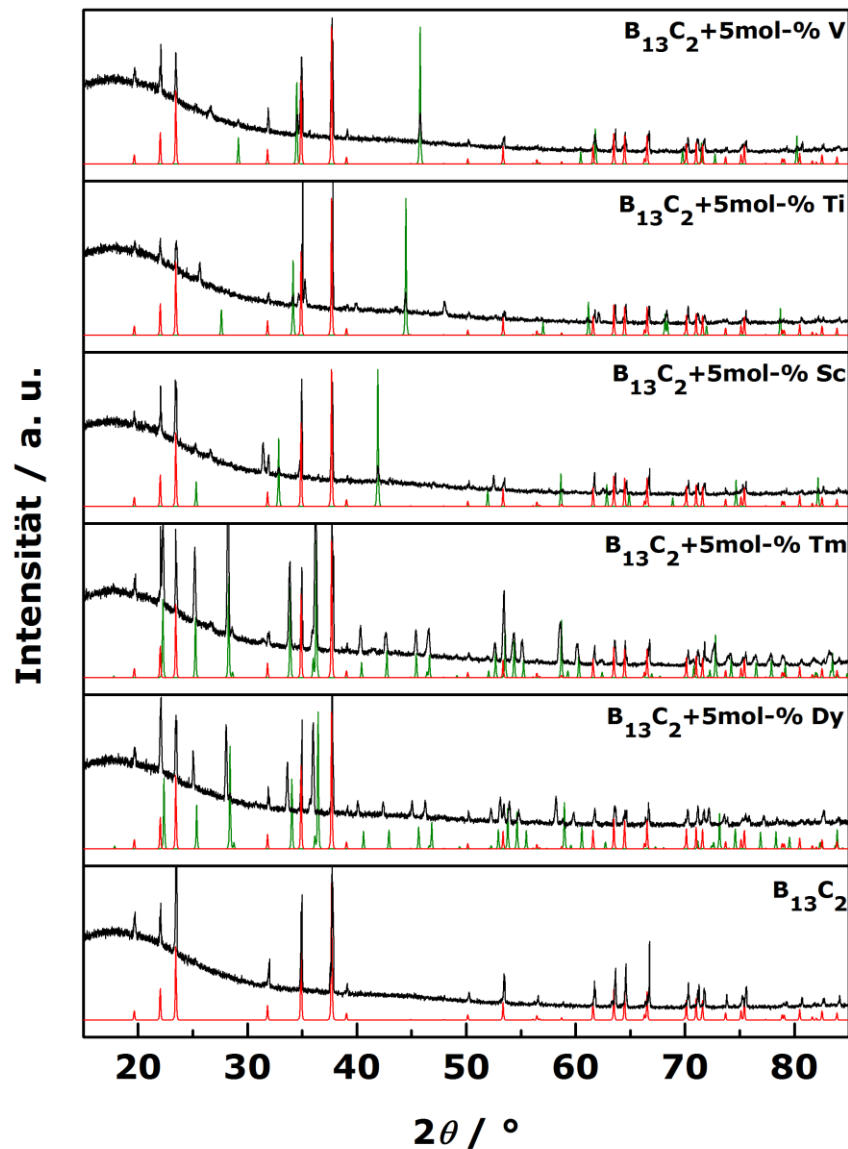
Nach der Hochtemperaturbehandlung bei 2400 °C wurden die Proben aus den Bornitridtiegeln genommen. Dazu wurden die sehr weichen Bornitridtiegel vorsichtig und langsam mit einer Feile mechanisch bearbeitet. Dieser Schritt muss sehr behutsam erfolgen, da die zylinderförmigen Proben im Inneren des Tiegels brechen können. Werden die Bruchstücke der Probe zu klein, können keine thermoelektrischen Eigenschaften vermessen werden. Die Probenstäbchen weisen einen Durchmesser von etwa 4 mm und eine Länge von 10 bis 12 mm auf. Ein kleiner Teil der Proben wurde für pulverdiffraktometrische Untersuchungen verwendet, während die stäbchenförmigen Abschnitte thermoelektrisch vermessen wurden. Die so hergestellten Komposite wiesen eine sehr hohe Porosität auf, da es leider nicht möglich war, die Probengemenge mit Hilfe des Hochfrequenz-Induktionsofens aufzuschmelzen. Die

---

Kompaktierung per Hand liefert keinen sehr hohen Beitrag zur mechanischen Stabilität der Proben. Daher müssen sie mit großer Sorgfalt und Vorsicht behandelt werden.

Die Diffraktogramme sind in nachfolgender Abbildung zusammengefasst. Im unteren Bereich der Abbildung ist zum besseren Vergleich eine Messung von reinem Borcarbid mit den dazu passenden Reflexen aus der Literatur [86] gezeigt. Bei den Borcarbid-Metallborid-Kompositen, welche mit den Seltenerdmetallen Dysprosium und Thulium synthetisiert worden sind, ist zu erkennen, dass in beiden Fällen jeweils das Tetraborid  $MB_4$ , also Dysprosiumtetraborid  $DyB_4$  und Thuliumtetraborid  $TmB_4$ , entstanden ist (vgl. Abbildung 55: mit grün gekennzeichnet) [95, 96]. Es ist außerdem klar zu erkennen, dass keine weiteren Phasen vorliegen, bis auf einen sehr kleinen Reflex bei einem  $2\theta$ -Wert bei ca.  $26^\circ$ . Dieser ist auf Kohlenstoff in Form von Graphit zurückzuführen. Das eingesetzte reine Metall reagiert mit Bor aus dem Borcarbid zum jeweiligen Metallborid. Daher ist es chemisch sinnvoll, dass gleichzeitig der überschüssige Kohlenstoff in Form von Graphit freigesetzt wird. Der Reflex stimmt dabei mit dem [100]-Reflex, der für Graphit aus der Literatur bekannt ist, überein. Bei den drei oberen Diffraktogrammen sind die Borcarbid-Metallborid-Komposite gezeigt, bei denen die Übergangsmetalle Scandium, Titan und Vanadium eingesetzt wurden. Bei allen drei Kompositen sind die entstehenden Metallboride Diboride der allgemeinen Zusammensetzung  $MB_2$  zuzuordnen:  $ScB_2$ ,  $TiB_2$  und  $VB_2$  (vgl. Abbildung 55: mit grün gekennzeichnet) [97-99]. Diese drei Komposite zeigen ebenfalls den charakteristischen Graphit-Reflex bei einem  $2\theta$ -Wert von ca.  $26^\circ$ . Auffällig ist, dass alle drei Gemenge neben denen der Diboride weitere Reflexe aufweisen. Im Falle des Scandium- und Vanadium-Komposits sind diese Reflexe keinen aus der Literatur bekannten Scandium/Bor- bzw. Vanadium/Bor-Verbindungen zuzuordnen. Im Falle des Titan-Komposits ergibt sich jedoch eine mögliche Lösung für die unbekannten Reflexe. Diese stimmen mit den Reflexen einer Titan/Bor-Verbindung des Typs  $Ti_2B_5$  überein, welche in der Literatur das erste Mal 1952 als isomorphe Verbindung zu  $W_2B_5$  beschrieben worden ist [100]. LEPAKOVA et al. [101] beschrieben im Jahr 2000 ebenfalls die Existenz von  $Ti_2B_5$ , welches stets zusammen mit dem Diborid  $TiB_2$  erhalten wurde. Im Jahr 2007 entdecken FROTSCHER et al. [102] über Röntgen- und Neutronenpulverdiffraktometrie, dass die Verbindung des Typs  $Mo_2B_5$  und  $W_2B_5$  als Verbindungen des Typs  $Mo_2B_4$  und  $W_2B_4$  vorliegen. Diese neuen Verbindungstypen sind dabei nicht als  $MB_2$ -Typ zu beschreiben, da diese nicht im  $AlB_2$ -Typ kristallisieren. Daher wird vermutet, dass es sich bei der Verbindung

$\text{Ti}_2\text{B}_5$  eigentlich um „ $\text{Ti}_2\text{B}_4$ “ handelt. Dieser Sachverhalt muss in weiteren Experimenten jedoch noch eindeutig belegt werden.

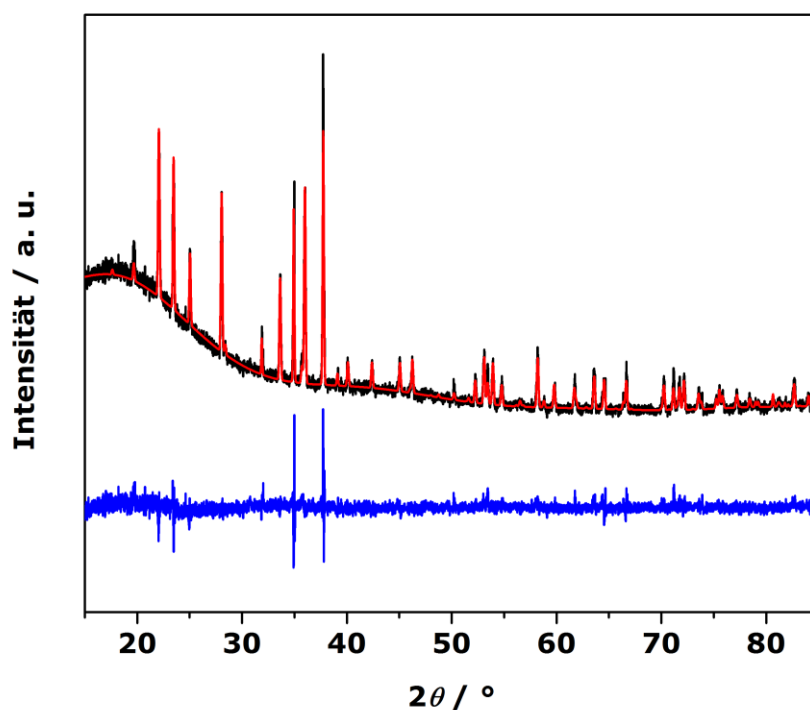


**Abbildung 55:** Röntgenpulverdiffraktogramme der Borcarbid-Metallborid-Komposite nach drucklosem Sintern bei 2400 °C.

Die Herstellung von Borcarbid-Metallborid-Kompositen durch druckloses Sintern im Hochfrequenz-Induktionsofen zeigt einige sehr interessante Ansatzpunkte für die weitere Entwicklung und Optimierung dieser Materialien. Zum einen ist zu sehen, dass durch die Wahl geeigneter Metalle Komposite erhalten werden, die eine gewünschte Verbesserung der thermoelektrischen Eigenschaften zeigen (vgl. Abschnitt 5.5.3). Zum anderen können die

---

entstehenden Metallboride eindeutig mittels Röntgenpulverdiffraktometrie identifiziert werden. Abbildung 56 zeigt exemplarisch eine Rietveld-Anpassung des Pulverdiffraktogramms eines Borcarbid-Dysprosiumtetraborid-Komposits (Tabelle 11). Die Gitterparameter stimmen sehr gut mit Werten aus der Literatur überein, wobei erwähnt werden muss, dass die Gitterparameter für Dysprosiumtetraborid leicht größer sind als die in der Literatur angegebenen. Dies spricht dafür, dass ein gewisser Teil der Bor-Positionen von Kohlenstoffatomen besetzt ist und es dadurch zur Vergrößerung der Gitterparameter kommt. Bei diesem Komposit ist kein Reflex von freiem Graphit detektierbar. Auch die quantitative Phasenbestimmung über die Rietveld-Anpassung stimmt sehr gut mit dem eingesetzten Verhältnis der Ausgangsstoffe überein (vgl. Anteile in Tabelle 11). Neben den positiven Aspekten müssen jedoch auch einige Punkte kritisch diskutiert werden. Die Herstellung der Komposite mit Hilfe des Hochfrequenz-Induktionsofens ist ohne weiteres möglich, jedoch stellt die Kompaktierung der Stoffe ein größeres Problem dar, da die Proben nicht aufschmelzen und somit kein dichter Probenkörper entsteht. Die entstehenden stäbchenförmigen Proben sind sehr porös und müssen mit großer Vorsicht behandelt werden. Außerdem war es nicht möglich, die Komposite mittels der Laserflash-Methode bezüglich der Temperaturleitfähigkeit zu charakterisieren, da die gewünschte Probengeometrie (scheibenförmige Proben mit mindestens 10 mm Durchmesser) nicht realisiert werden konnte. Je höher das Verhältnis zwischen Borcarbid und Metallborid ist, desto höher ist die Wahrscheinlichkeit einer Phasentrennung. Die Kompaktierung zu einem homogenen Probenkörper, in welchem das Metallborid in der Borcarbid-Matrix vollständig und fein verteilt vorliegt, ist sehr wichtig.



**Abbildung 56:** Rietveld-Anpassung von  $B_{13}C_2$  und  $DyB_4$ : schwarz: Messung, rot: Anpassung nach den Modellen [86, 95], blau: Differenzkurve.

**Tabelle 11:** Gitterparameter und Gütewerte der Rietveld-Anpassung von  $B_{13}C_2$  und  $DyB_4$  im Vergleich mit [86, 95].

Phase	Gesamt	$B_{13}C_2$	$B_{13}C_2$ [86]	$DyB_4$	$DyB_4$ [95]
Raumgruppe		166	166	127	127
$a / \text{\AA}$		5,607(1)	5,618(1)	7,103(2)	7,021(1)
$c / \text{\AA}$		12,085(5)	12,099(5)	4,020(1)	3,972(1)
Anteil / %	100	94,36		5,64	
$R_{exp}$	3,86				
$R_{wp}$	4,88				
$R_p$	3,62				
$GOF$	1,26				



### 5.5.3. Thermoelektrische Charakterisierung der drucklos gesinterten Komposite

Die thermoelektrischen Eigenschaften der Borcarbid-Metallborid-Komposite wurden vermessen. Dazu wurden die Kontaktflächen der stäbchenförmigen Proben leicht poliert, um einen guten Kontakt zu den Platin-Elektroden des Messinstruments herzustellen. Beim Einbau und der Kontaktierung der Proben stellte die Porosität der Proben ein Problem dar. Die seitlichen Elektroden durften nicht zu fest an die Probe gedrückt werden, da sonst die Gefahr bestand, dass die Elektroden einen mechanischen Abrieb der Proben verursachen. Alle Proben wurden in einem Temperaturbereich von 150 bis 750 °C vermessen. In Abbildung 57 sind die Seebeck-Koeffizienten der Borcarbid-Metallborid-Komposite gezeigt.

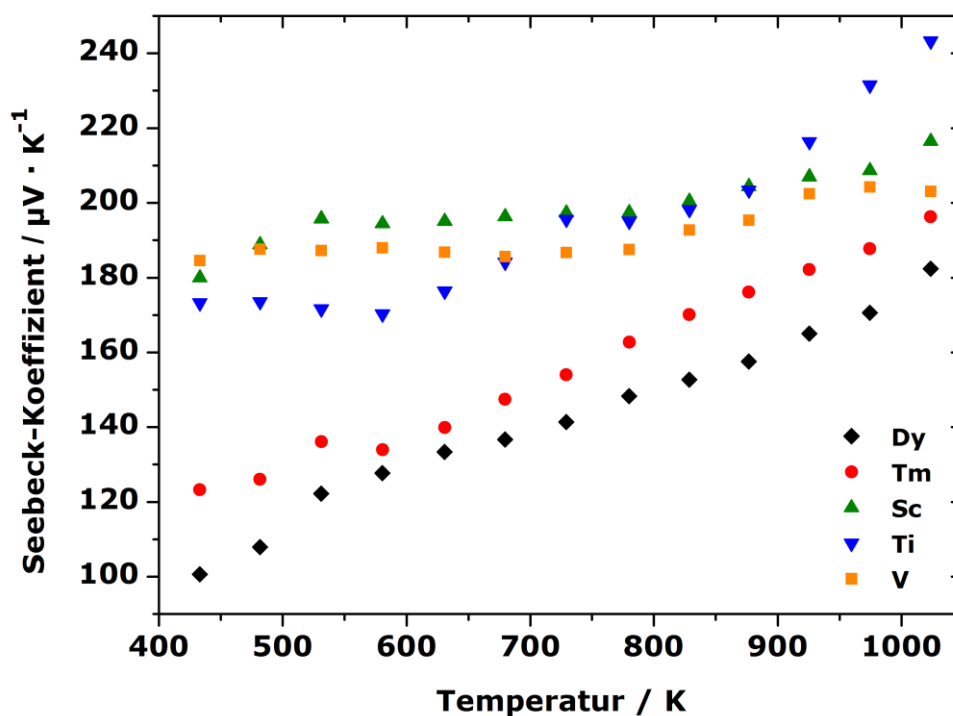


Abbildung 57: Seebeck-Koeffizienten der drucklos gesinterten Borcarbid-Metallborid-Komposite.

Borcarbid, welches als *p*-Typ-Material beschrieben wird, weist der Literatur zufolge einen sehr hohen und über einen weiten Temperaturbereich konstanten Seebeck-Koeffizienten von etwa  $200 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$  auf [78, 79]. Auch die hier beschriebenen Komposite zeigen positive Seebeck-Koeffizienten, jedoch fallen im Gegensatz zu reinem Borcarbid einige Unterschiede ins Auge. Zum einen zeigen die Komposite mit den Tetraboriden der Seltenerdmetalle Dysprosium und Thulium bei Raumtemperatur geringere Seebeck-Koeffizienten (ca.  $100 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$  für

---

Dysprosium und ca.  $120 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$  für Thulium). Zum anderen steigen die Werte konstant über den ganzen Temperaturbereich und erreichen Maximalwerte von ca.  $180 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$  bei einer Temperatur von  $750^\circ\text{C}$ . Für diese beiden Komposit-Materialien kann also ausgesagt werden, dass die Komposit-Bildung sich negativ auf den Seebeck-Koeffizienten, im Vergleich zu reinem Borcarbid, auswirkt. Bei den Scandium- und Vanadium-haltigen Kompositen hingegen ist kaum eine Beeinflussung durch Komposit-Bildung feststellbar. Beide Komposite zeigen einen annähernd konstanten Seebeck-Koeffizient von ca. 185 bis  $200 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$ . Den größten Einfluss hat das Übergangsmetall Titan. Für Borcarbid/Titandiborid-Komposite beginnt der Seebeck-Koeffizient bei einem Wert von etwa  $170 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$  bei  $150^\circ\text{C}$  und steigt kontinuierlich bis zu einem Maximalwert von ca.  $240 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$  bei  $750^\circ\text{C}$  an. Damit zeigt dieses Komposit gegenüber reinem Borcarbid deutlich erhöhte Seebeck-Koeffizienten bei Temperaturen ab  $600^\circ\text{C}$ . Somit wurde mit einer sehr geringen Menge an Übergangsmetall (5mol-%) eine signifikante Änderung der Eigenschaften bewirkt.

In Abbildung 58 sind die elektrischen Leitfähigkeiten, welche über die elektrischen spezifischen Widerstände, die simultan zum Seebeck-Koeffizienten bestimmt worden sind, dargestellt. Es ist zu sehen, dass alle Komposite mit der Temperatur steigende elektrische Leitfähigkeiten aufweisen. Jedoch sind diese deutlich geringer als die von reinem Borcarbid [81]. Eine mögliche Erklärung für diesen Sachverhalt ist die hohe Porosität der Proben. Diese stellt eine erhebliche Hemmung für den uneingeschränkten Ladungstransport innerhalb eines Materials dar. Im weiteren Verlauf dieser Arbeit wird sehr klar deutlich gemacht, welchen Einfluss eine hohe Verdichtung auf die thermoelektrischen Eigenschaften, vor allem aber auf die elektrische Leitfähigkeit hat. In Abbildung 59 ist der so genannte „Power Factor“ (PF) für alle Komposite gezeigt. Es ist zu sehen, dass nur sehr geringe Werte erreicht werden. Größter Einflussfaktor ist auch in diesem Fall die sehr geringe elektrische Leitfähigkeit.

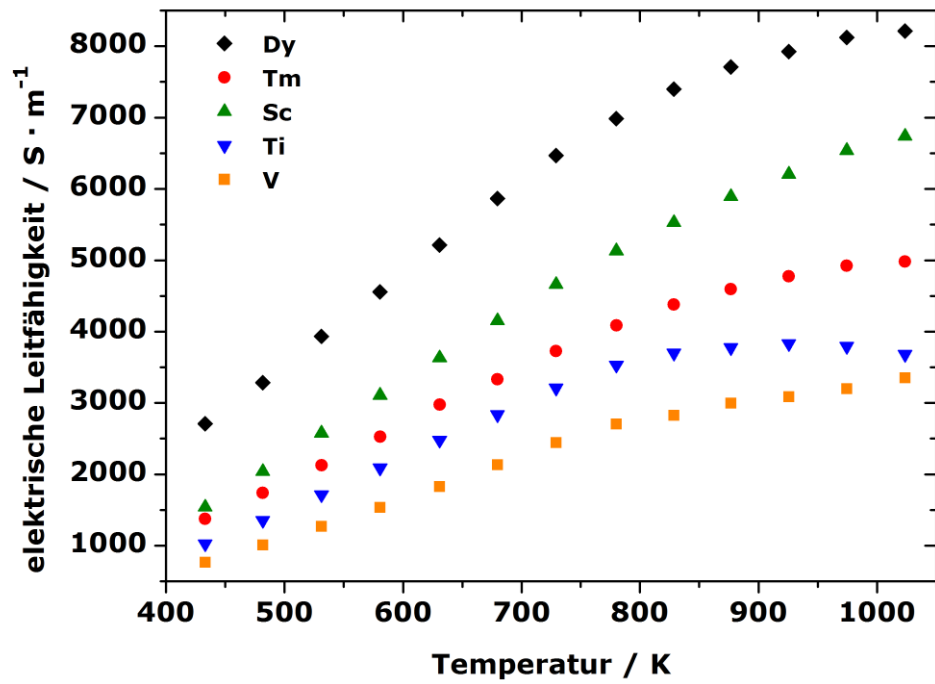


Abbildung 58: Elektrische Leitfähigkeiten der drucklos gesinterten Borcarbid-Metallborid-Komposite.

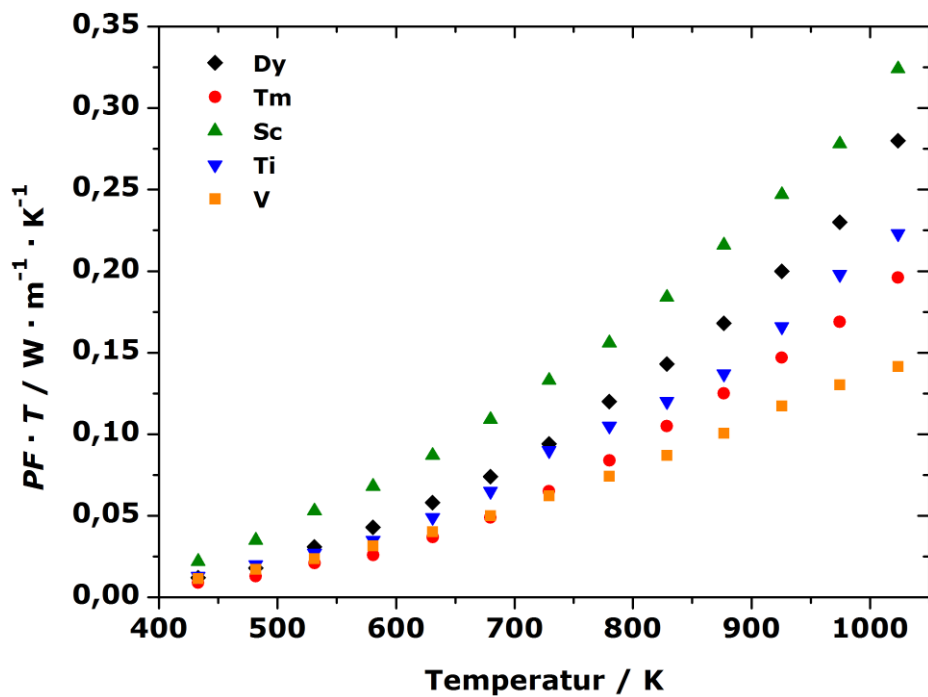


Abbildung 59: Berechneter „Power Factor“ der drucklos gesinterten Borcarbid-Metallborid-Komposite.

#### 5.5.4. Verdichtung von Borcarbid-Metallborid-Kompositen mittels Spark Plasma Sintering

Für die Synthese der Borcarbid-Metallborid-Komposite durch Spark Plasma Sintering wurde kommerziell erhältliches Borcarbid-Nanopulver (99 %, Chempur, Partikelgröße < 50 nm) verwendet. Die Partikelgröße spielt bei der Verdichtung via SPS eine entscheidende Rolle, da kleinere Partikelgrößen den Press- und Sintervorgang sehr erleichtern und zu besseren Ergebnissen, d. h. höherer Verdichtung, führen. Für die Komposite werden je 300 mg Borcarbid-Nanopulver verwendet und mit verschiedenen Anteilen einzelner synthetisierter Metallboride versetzt. Die eingesetzte Gesamtmenge resultiert stets in scheibenförmigen Proben, welche eine Probendicke von etwa 1,5 mm aufwiesen. Als Metallboride wurden Lanthanhexaborid  $\text{LaB}_6$  (5, 10, 15 und 20 mol-%-Proben bezogen auf Borcarbid), Calciumhexaborid  $\text{CaB}_6$  (5, 10, 15 und 20 mol-%-Probe bezogen auf Borcarbid) und Hafniumdiborid  $\text{HfB}_2$  (5, 10, 15 und 20 mol-%-Proben bezogen auf Borcarbid) gewählt. Die eingesetzten Substanzen und Ansatzgrößen sind nachfolgender Tabelle zu entnehmen.

**Tabelle 12:** Ansätze für die Verdichtungen von Borcarbid-Metallborid-Kompositen.

Metallborid	Molare Masse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	Mol-%	Stoffmenge / mmol	Masse / mg
<b><math>\text{LaB}_6</math></b>	203,78	5	0,2715	55,32
		10	0,5429	110,64
		15	0,8144	165,96
		20	1,0859	221,28
<b><math>\text{CaB}_6</math></b>	104,94	5	0,2715	28,49
		10	0,5429	56,98
		15	0,8144	85,47
		20	1,0859	113,96
<b><math>\text{HfB}_2</math></b>	200,11	5	0,2715	54,32
		10	0,5429	108,65
		15	0,8144	162,97
		20	1,0859	217,28

Für die Verdichtung der Komposite wurden die Ausgangssubstanzen (Borcarbid-Nanopulver und Metallborid) mit Hilfe eines Mörsers innig miteinander vermischt und in das bereits präparierte Graphit-Presswerkzeug, welches zuvor mit Graphitfolie ausgekleidet worden war, gefüllt. Es ist darauf zu achten, dass das Pulver behutsam eingefüllt wird, da sich das

Nanopulver sehr schnell fein verteilt. Nachdem die Graphit-Matrize befüllt worden war, wurde sie in die SPS-Apparatur eingebaut und das Pressprogramm gestartet. Die Pressparameter für die Komposite wurden in Vorversuchen durch die Verdichtung von reinem Borcarbid-Nanopulver ermittelt. Das Pressprogramm ist in Abbildung 60 graphisch aufgetragen. Bereich A gibt den Anfangsdruck, der auf das Presswerkzeug angelegt wurde, an. Dabei wurde eine Kraft von etwa 2,4 kN gewählt, welche einem Druck von 30 MPa entspricht. Bereich B zeigt den möglichst linearen Heizverlauf mit einer Rate von ca. 55 K / Min (entspricht 5 % SPS-Leistung alle zwei Minuten), wobei das verwendete Pyrometer erst ab einer Temperatur von 845,5 K beginnt, die Temperatur aufzuzeichnen. Ab einer Temperatur von 1273 K wurde der Druck von 30 MPa auf 100 MPa erhöht. Dies entspricht einer Kraft von 7,8 kN im Bereich C. Betrachtet man nun die Veränderung des Stempelwegs, so ist zu sehen, dass von Beginn an ein negativer Verlauf zu beobachten ist. Dieser ist gleichbedeutend mit der thermischen Ausdehnung des eingesetzten Materials. Bei der Druckerhöhung auf 100 MPa ist zu sehen, dass sich automatisch auch der Stempelweg verändert (Bereich D). Auch nach diesem Zeitpunkt kommt es weiterhin zur thermischen Ausdehnung der Probe (weiterhin sinkender Verlauf der Stempelweg-Kurve). Nun wurde weiter mit einer Rate von ca. 55 K / Min geheizt (Bereich E), wobei ab einer Temperatur von ca. 1850 K ein positiver Verlauf für die Kurve des Stempelwegs verzeichnet wird. Dieser Verlauf (Bereich F) zeichnet sich durch den eintretenden Sinterprozess der Probe aus. Hiermit beginnt die eigentliche Verdichtung des Pulvers, welche sich in einem steigenden Stempelweg äußert. Wie zu erkennen ist, dauerte dieser Vorgang sehr lange an, da es sich um ein keramisches System handelt, welches nur sehr langsam sintert. Dies ist charakteristisch für die im Rahmen dieser Arbeit verdichteten Systeme wie Borcarbide oder Boride. Erreicht die Veränderung des Stempelwegs eine Sättigung, d. h. es ist keine weitere Veränderung des Stempelwegs erkennbar, wird die Verdichtung beendet (Bereich G). Dabei wird die gesamte Leistung der SPS-Apparatur heruntergefahren, so dass von einem natürlichen Abkühlverfahren im Vakuum ausgegangen werden kann. Die bei vielen Pressvorgängen gesammelten Erfahrungen zeigten, dass bei keramischen Systemen der angelegte Druck sofort nach Reduzierung der SPS-Leistung auf einen Wert von 0 kN gestellt werden muss. Der Grund liegt darin, dass sonst ein hohes Risiko der Rissbildung besteht. Bei intermetallischen Systemen hingegen muss der Druck zum Teil bis zum vollständigen Abkühlen aufrecht erhalten werden. Dies verdeutlicht, wie wichtig es ist, die korrekten Parameter (Temperatur, Druck, Haltedauer) für jedes System einzeln zu bestimmen. Alle in dieser Arbeit beschriebenen Borcarbide und Borcarbid-Metallborid-

---

Komposite wurden mit dem in Abbildung 60 gezeigten Sinterprogramm kompaktiert. Nachdem die Proben abgekühlt waren, wurden die Graphit-Matrizen entnommen und die Proben vorsichtig aus dem Presswerkzeug geholt. Dazu wurden Hilfsmittel (Schraubstock, Rohrzange) benötigt, da die verdichteten Proben eine sehr hohe Härte aufweisen und sich nur schwer von den Graphit-Stempeln lösen. Daher ist auch der Einsatz der Graphitfolie äußerst wichtig, da diese den Ausbau der Probe aus dem Graphit-Presswerkzeug vereinfacht. Die erhaltenen hochverdichteten Proben sind noch vollständig von der Graphitfolie umschlossen. Um diese zu entfernen, wurde eine Diamantschleifscheibe, welche mit Wasser als Schleifzusatz benetzt ist, verwendet. Mit dieser ist es möglich, die gesamte Graphitfolie zu entfernen, ohne dabei größere Schäden an dem scheibenförmigen Probenkörper zu verursachen. Außerdem wird dadurch gleichzeitig die Probenoberfläche poliert, was für die Bestimmung der thermoelektrischen Eigenschaften von großem Vorteil ist.

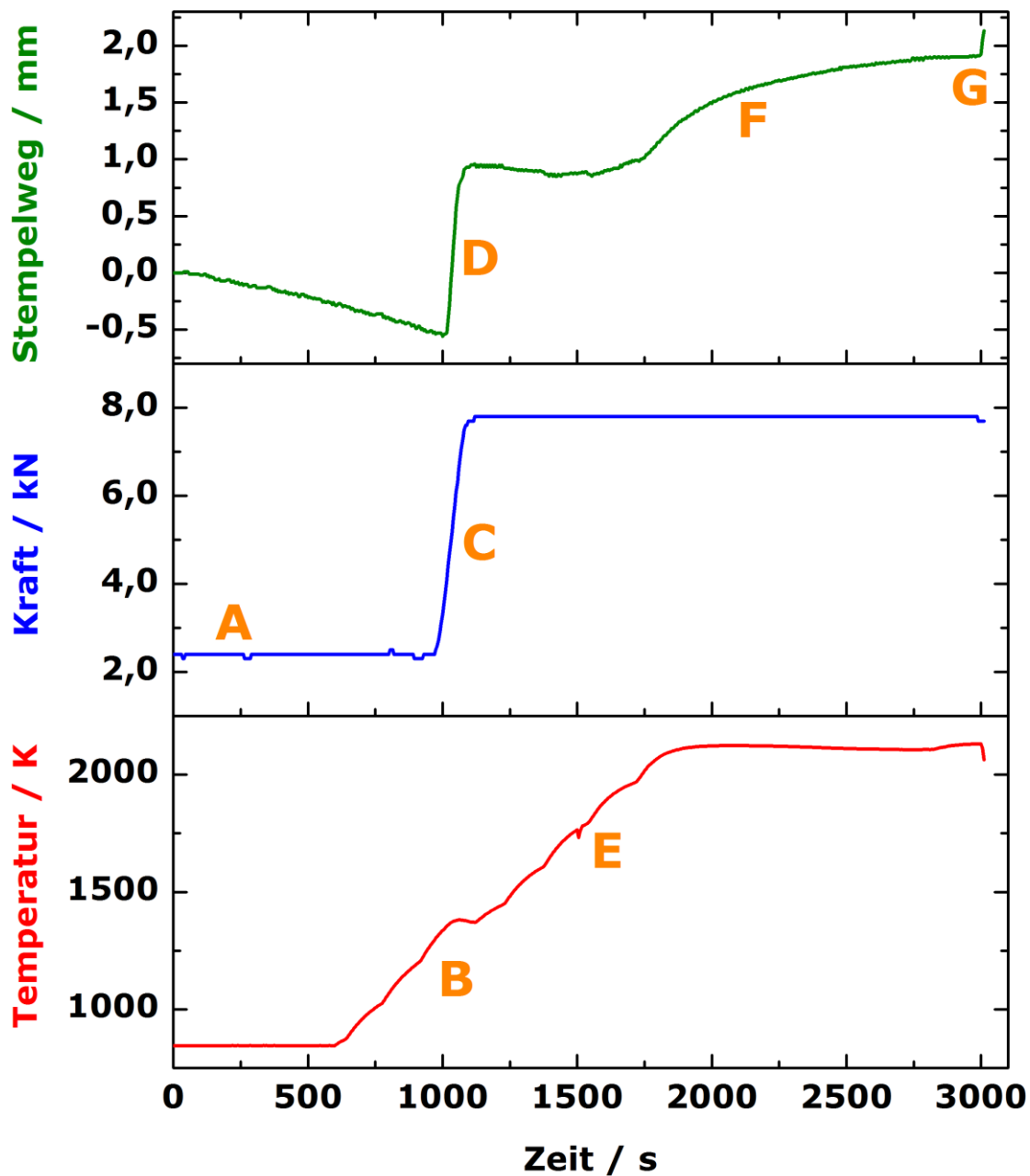


Abbildung 60: Pressvorgang für Borcarbide und Borcarbid-Metallborid-Komposite, grün: Verlauf des Stempelwegs, blau: Verlauf der Drucks (Kraft) und rot: Verlauf der Temperatur.

#### 5.5.5. Bestimmung der thermoelektrischen Eigenschaften von reinem Borcarbid als Referenz

Um ein Referenz-Material für den Vergleich mit Borcarbid-Metallborid-Kompositen zu haben, wurde reines Borcarbid-Nanopulver kompaktiert und thermoelektrisch charakterisiert. In Abbildung 61 und 62 sind die Seebeck-Koeffizienten sowie die elektrischen Leitfähigkeiten

von reinem Borcarbid dargestellt, welches bis zu einer Temperatur von 1073 K vermessen wurde.

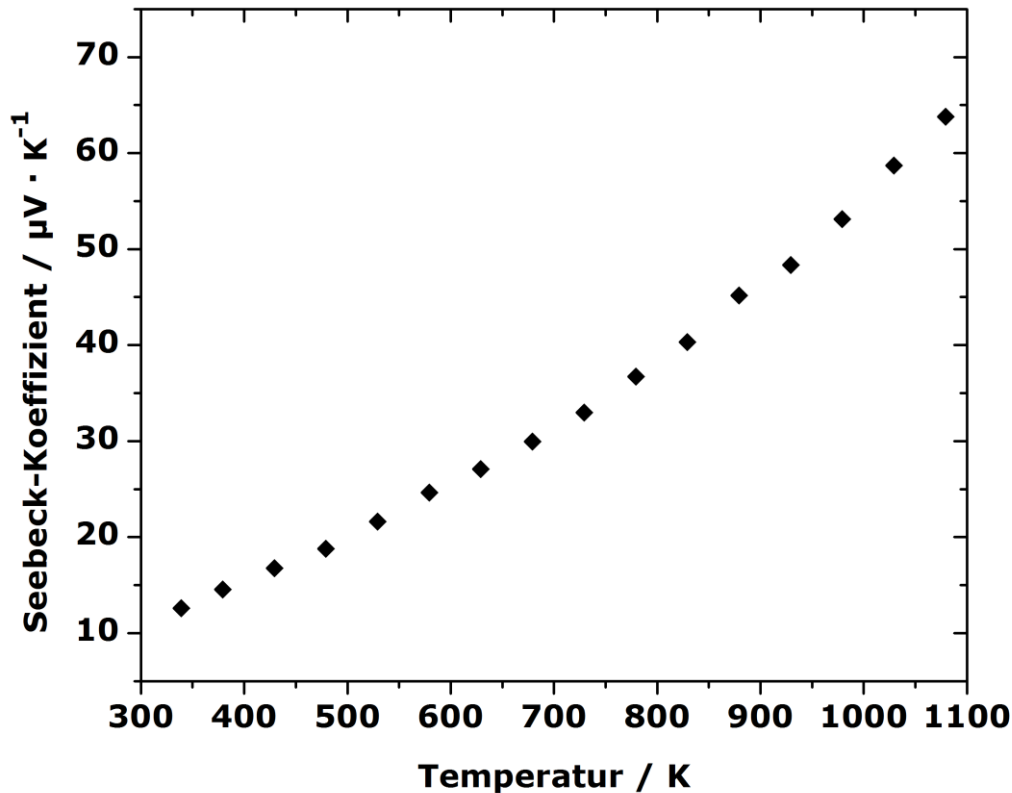


Abbildung 61: Seebeck-Koeffizienten von Borcarbid.

Es ist sehr deutlich zu erkennen, dass es sich bei reinem Borcarbid, wie bereits erwähnt, um ein *p*-Typ-Material handelt, d.h. es weist einen positiven Seebeck-Koeffizienten auf. Jedoch ist sehr auffällig, dass die Werte für die Seebeck-Koeffizienten von hochverdichtetem Borcarbid-Nanopulver deutlich geringer sind, als es in der Literatur beschrieben ist [78, 79]. Eigentlich sollte ein konstanter Verlauf des Seebeck-Koeffizienten über einen weiten Temperaturbereich bei Werten um die  $200 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$  zu beobachten sein [79, 81]. Wie aus Abbildung 61 jedoch deutlich wird, beginnen die Werte für den Seebeck-Koeffizienten bei etwa  $13 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$  für eine Temperatur von 330 K und steigen mit einem exponentiellen Verlauf auf etwa  $65 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$  bei einer Temperatur von 1073 K. Für diese Beobachtung können einige mögliche Ursachen diskutiert werden. Zum einen kann das kommerziell erworbene Borcarbid-Nanopulver eine abweichende Zusammensetzung von den in der Literatur beschriebenen Borcarbid-Phasen aufweisen. Das kommerziell erworbene Borcarbid wird mit einer Summenformel von „ $\text{B}_4\text{C}$ “



beschrieben, was leider keine weiteren Rückschlüsse auf die eigentlich vorliegende Zusammensetzung gibt. Zum anderen kann die Partikelgröße einen entscheidenden Einfluss auf den Seebeck-Koeffizienten haben. Wie bereits erwähnt, ist es nicht bzw. nur kaum möglich, stabile Probenkörper zu erlangen, wenn als Ausgangsmaterial kristallines und grobkörniges Borcarbid verwendet wird, welches beispielsweise durch Lichtbogen-Synthesen erhalten wird. Dieses kann nicht mit Hilfe der Kugelmühle zerkleinert und homogenisiert werden, da die extreme Härte des Borcarbids zu Abrieb des Wolframcarbid-Mahlbechers führt und die Probe somit kontaminiert wird. Außerdem kann die in dieser Arbeit erzielte hohe Verdichtung des Borcarbids dazu führen, dass abweichende Werte zu den aus der Literatur bekannten Werten beobachtet werden. In der Literatur wird keine Borcarbid-Probe beschrieben, die mittels SPS-Techniken oder bei vergleichbar hohen Drücken kompaktiert wurde. Der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit (Abbildung 62) des Borcarbid-Nanopulvers steht im Einklang mit den beobachteten Ergebnissen für den Seebeck-Koeffizienten. Wie bereits erwähnt worden ist, korrelieren beide Größen über die Ladungsträgerkonzentration. Da ein geringerer Seebeck-Koeffizient zu beobachten ist, als erwartet wurde, müsste die elektrische Leitfähigkeit des verdichteten Borcarbids höhere Werte aufweisen. Wie aus Abbildung 62 deutlich zu erkennen ist, wird dies auch in der Tat realisiert. Die elektrischen Leitfähigkeiten nehmen dabei Werte von ca.  $24000 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  an und sind über den gesamten Messbereich annähernd konstant. Vergleicht man diese Werte mit bekannten Werten aus der Literatur für  $\text{B}_{13}\text{C}_2$  [81], lässt sich eindeutig erkennen, dass fast eine Verdopplung der elektrischen Leitfähigkeit für reines Borcarbid beobachtet wird. Dies kann auf die sehr hohe Verdichtung der Proben zurückzuführen sein oder an im Borcarbid vorliegenden leitenden Nebenphasen liegen, die im Rahmen dieser Arbeit jedoch nicht weiter untersucht worden sind.

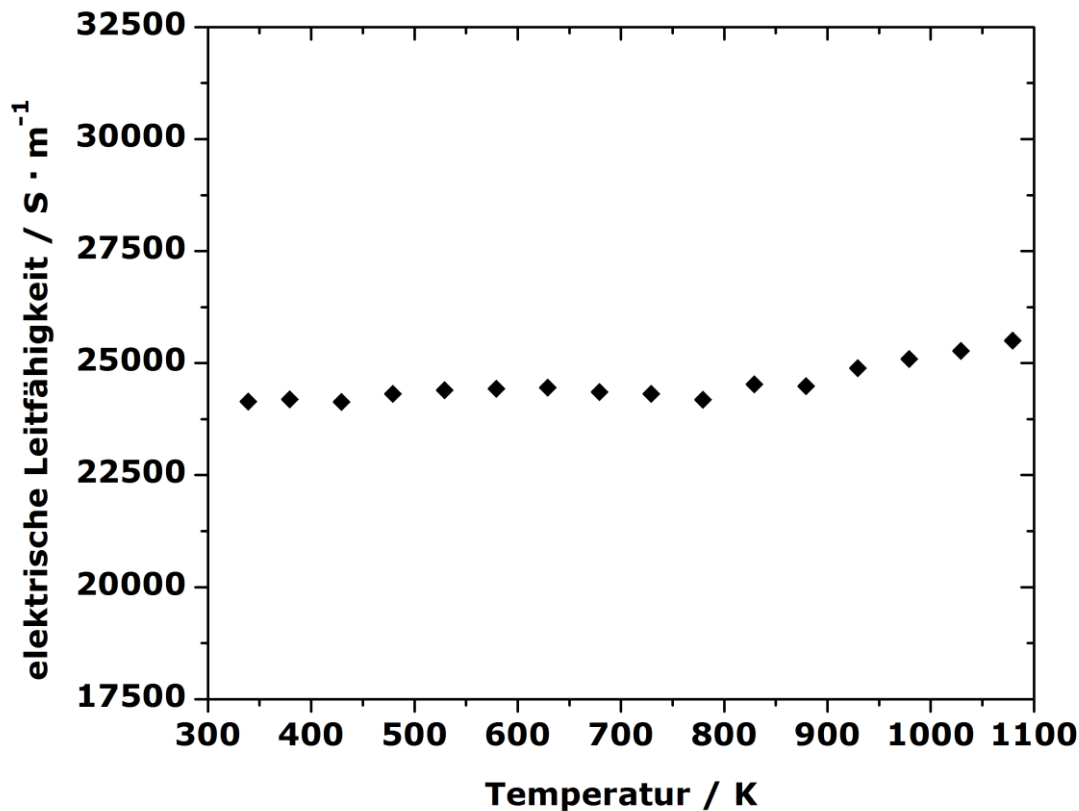


Abbildung 62: Elektrische Leitfähigkeiten von Borcarbid.

Durch die Herstellung von Borcarbid-Metallborid-Kompositen sollte die elektrische Leitfähigkeit im Vergleich zu Borcarbid gesteigert werden. Wie nun bereits gezeigt wurde, wurde bereits durch die Kompaktierung von Borcarbid-Nanopulvern bei hohen Drücken und hohen Temperaturen eine Erhöhung der elektrischen Leitfähigkeit erreicht. Es muss jedoch kritisch erwähnt werden, dass es einen unerwünschten Effekt gibt, nämlich die Reduzierung des Seebeck-Koeffizienten. Dieser Nachteil kann nicht kompensiert werden. Jedoch können die an Borcarbid gewonnen Erkenntnisse dafür genutzt werden, die Verdichtung der Borcarbid-Metallborid-Komposite besser zu steuern.

#### 5.5.6. Bestimmung der thermoelektrischen Eigenschaften von Borcarbid-Lanthanhexaborid-Kompositen

Als erstes untersuchtes System wurden Borcarbid-Lanthanhexaborid-Gemenge gewählt, da Lanthanhexaborid als metallischer Leiter eine sehr hohe elektrische Leitfähigkeit aufweist,

während gleichzeitig ein Seebeck-Koeffizient von ca.  $0 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$  beobachtet wird [103], welches ein charakteristisches Merkmal für einen metallischen Leiter darstellt. Zur Synthese der Komposite wurden unterschiedliche Anteile an Lanthanhexaborid mit Borcarbid gemischt, die Proben verdichtet und die Veränderungen der thermoelektrischen Eigenschaften untersucht. Abbildung 63 zeigt die Seebeck-Koeffizienten verschiedener Borcarbid-Lanthanhexaborid-Komposite.

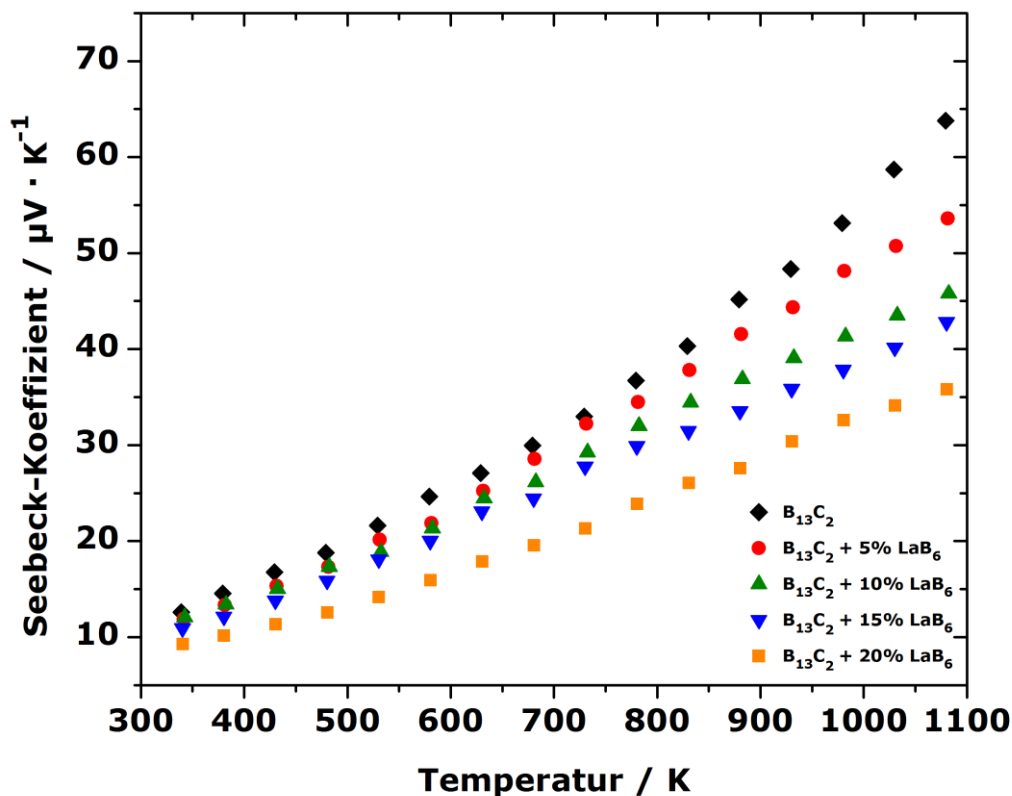


Abbildung 63: Seebeck-Koeffizienten von Borcarbid-Lanthanhexaborid-Kompositen.

Abbildung 63 zeigt deutlich, welchen Einfluss Lanthanhexaborid auf den Seebeck-Koeffizienten des Matrix-Materials Borcarbid hat. Je höher der Anteil des metallischen Leiters  $\text{LaB}_6$  ist, desto kleinere Werte werden für die Seebeck-Koeffizienten erreicht. Der Einfluss ist dabei bei höheren Temperaturen deutlich stärker als bei niedrigeren Temperaturen. Bei einem Lanthanhexaborid-Anteil von 20 mol-% ist eine Verschlechterung der Werte für den Seebeck-Koeffizienten um den Faktor zwei zu erkennen (bei einer Temperatur von 1073 K). Der Verlauf der Seebeck-Koeffizienten ist stets gleich, d. h. es ist bei allen Kompositen ein steigender Trend für die Werte erkennbar. Bei Betrachtung der elektrischen Leitfähigkeiten

der einzelnen Borcarbid-Lanthanhexaborid-Komposite ist zu erkennen, dass sich die Komposit-Bildung positiv auf die elektrischen Leitfähigkeiten ausgewirkt hat. Bereits bei der Verwendung von 5 mol-% Lanthanhexaborid wurde eine Verdopplung der Leitfähigkeit realisiert. Außerdem zeigen alle Komposite einen konstanten Verlauf der elektrischen Leitfähigkeiten über den gesamten Temperaturbereich. Physikalisch sinnvoll wäre ein Trend, bei dem die elektrische Leitfähigkeit mit steigendem Lanthanhexaborid-Anteil zunimmt. Das wird nicht beobachtet. Als mögliche Ursache können zwei Faktoren herangezogen werden. Zum einen unterscheiden sich Borcarbid und Lanthanhexaborid deutlich in ihren Dichten. Während Borcarbid eine Dichte von  $2,52 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  aufweist, besitzt Lanthanhexaborid eine Dichte von  $4,72 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Da diese Komposite nur von Hand homogenisiert wurden, kann es mit steigendem Anteil von Lanthanhexaborid während des Kompaktierungsvorgangs zu einer Separation der Phasen gekommen sein. Dabei setzte sich  $\text{LaB}_6$  mit seiner höheren Dichte möglicherweise ab. Die unterschiedlichen Partikelgrößen der beiden Substanzen (Lanthanhexaborid ist deutlich grobkörniger als Borcarbid-Nanopulver) könnten die Trennung befördert haben. Zum anderen kommt es beim Polieren der Probe auch zur Abtragung des Lanthanhexaborids. Beim vollständigen Entfernen der Graphitfolie wird leider immer ein gewisser Teil der Probe abgetragen. Befindet sich nun Lanthanhexaborid aufgrund der Separation während des Pressvorgangs auf der Unterseite des Probenkörpers, wird im Verhältnis mehr Lanthanhexaborid abgetragen als Borcarbid. Dies führt schließlich dazu, dass das eingesetzte Verhältnis von Borcarbid zu Lanthanhexaborid nicht mehr exakt vorliegt. Bei der Probe mit 20 mol-% Lanthanhexaborid sind auf der Unterseite des Probenkörpers mit bloßem Auge violett gefärbte Stellen erkennbar, die deutliche Anreicherungen von  $\text{LaB}_6$  zeigen.

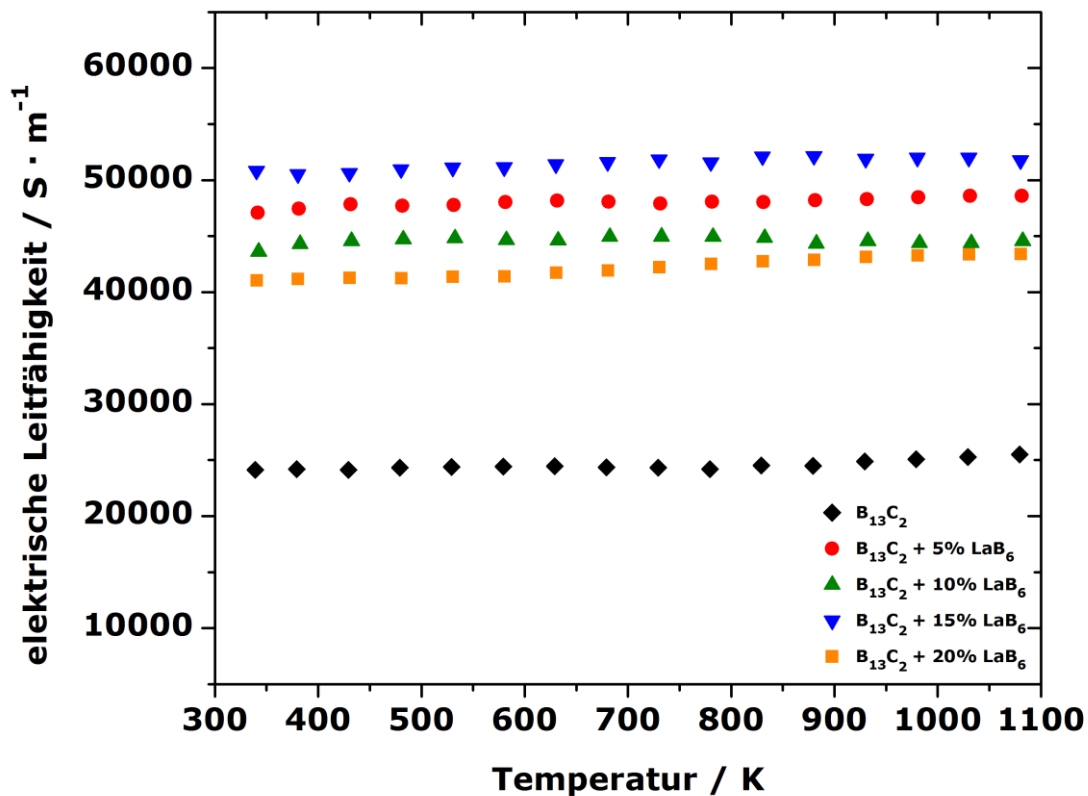


Abbildung 64: Elektrische Leitfähigkeiten von Borcarbid-Lanthanhexaborid-Kompositen.

### 5.5.7. Bestimmung der thermoelektrischen Eigenschaften von Borcarbid-Calciumhexaborid-Kompositen

Lanthanhexaborid, welches das Verhalten eines metallischen Leiters aufweist, wurde durch Calciumhexaborid,  $CaB_6$ , ersetzt. Dieses ist als thermoelektrisches Material literaturbekannt und ein  $n$ -Typ-Material mit hohen negativen Seebeck-Koeffizienten (maximal  $-300 \mu V \cdot K^{-1}$ ) bei hohen Temperaturen [81, 104]. Daher sollte untersucht werden, wie sich die Kombination eines  $n$ -Typ-Materials mit einem  $p$ -Typ-Material auf das entstehende Komposit auswirkt. Die Abbildungen 65 und 66 zeigen die bestimmten Seebeck-Koeffizienten und elektrischen Leitfähigkeiten für die Komposite mit unterschiedlicher Zusammensetzung.

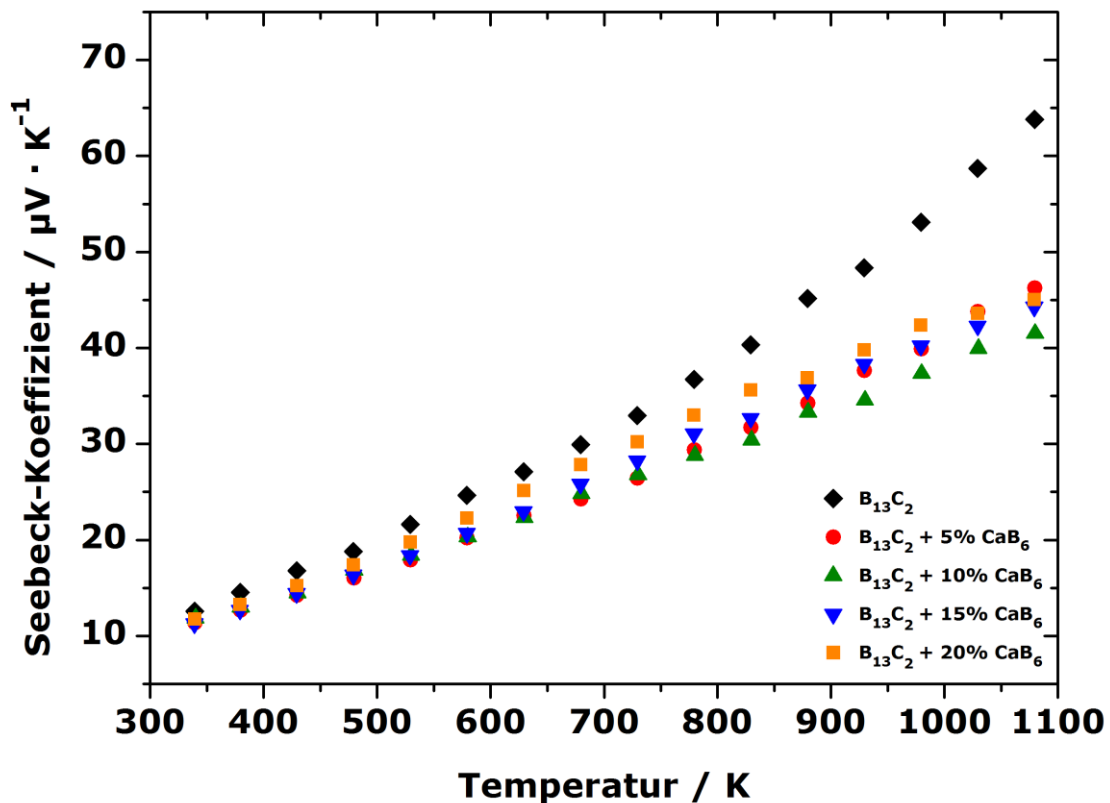


Abbildung 65: Seebeck-Koeffizienten von Borcarbid-Calciumhexaborid-Kompositen.

Wie sich erkennen lässt, bewirkt die Komposit-Bildung mit Calciumhexaborid wie erwartet eine Verschlechterung des Seebeck-Koeffizienten. Alle Komposite zeigen geringere Werte als Borcarbid. Jedoch ist zu erwähnen, dass die Seebeck-Koeffizienten mit steigender Temperatur zunehmen. Werden die verschiedenen Komposite untereinander verglichen, lässt sich feststellen, dass kein Zusammenhang zwischen der eingesetzten Menge an Calciumhexaborid und den Daten zu erkennen ist. Während sich bei den Lanthanhexaborid-Kompositen die Werte der Seebeck-Koeffizienten mit zunehmender Hexaborid-Konzentration verringerten, zeigen die verschiedenen Calciumhexaborid-Komposite alle in etwa dieselben Werte. Die elektrischen Leitfähigkeiten sind in Abbildung 66 gezeigt. Die Absolutwerte der elektrischen Leitfähigkeiten der Komposite sind im Vergleich zu Borcarbid höher. Das Komposit mit der höchsten Calciumhexaborid-Konzentration weist jedoch die niedrigsten Werte für die elektrische Leitfähigkeit auf, was vermuten lässt, dass keine homogenen Komposite vorliegen. Jedoch liefern diese Ergebnisse weitere Erkenntnisse für die Optimierung und das Verständnis bezüglich der Synthese und Verdichtung solcher Komposit-Probenkörper.

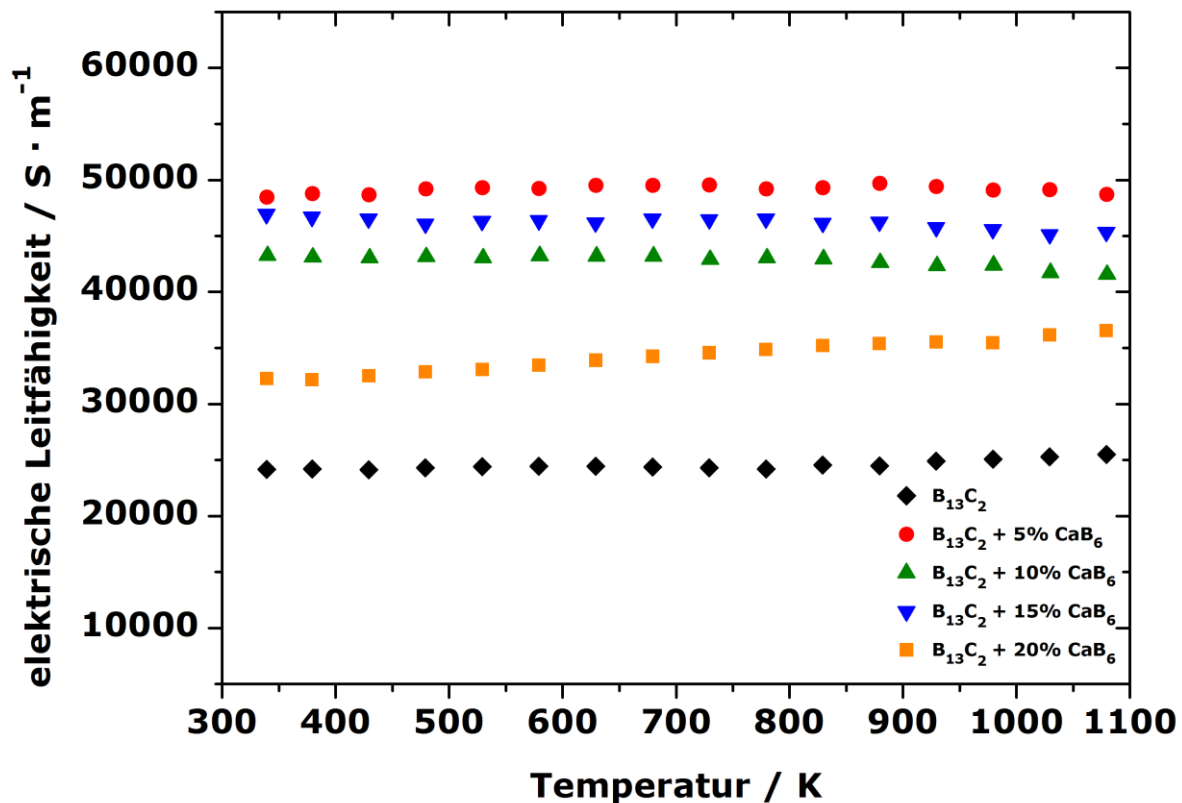


Abbildung 66: Elektrische Leitfähigkeiten von Borcarbid-Calciumhexaborid-Kompositen.

#### 5.5.8. Bestimmung der thermoelektrischen Eigenschaften von Borcarbid-Hafniumdiborid-Kompositen

Da bereits in den vorangegangenen Abschnitten zwei Systeme beschrieben worden sind, die als Komposit-Zusatz Hexaboride des selben Strukturtyps enthielten, welche in ihren elektrischen Eigenschaften völlig unterschiedlich sind, sollte nun ein Borid gewählt werden, welches einer anderen Strukturfamilie angehört. Hafniumdiborid,  $HfB_2$  hat eine Schichtstruktur, in der die Boratome ebene, graphitähnliche Sechseckwabennetze ausbilden, welche abwechselnd zwischen den Metallatomschichten eingelagert sind [13]. Die Stoffe, die dieser Strukturfamilie angehören ( $AlB_2$ -Strukturtyp), zeigen besonders hohe thermische und elektrische Leitfähigkeiten, extreme Härten und höchstschmelzendes Verhalten [13]. Die nachfolgenden Abbildungen zeigen die ermittelten Werte für die Seebeck-Koeffizienten und elektrischen Leitfähigkeiten der Komposite.

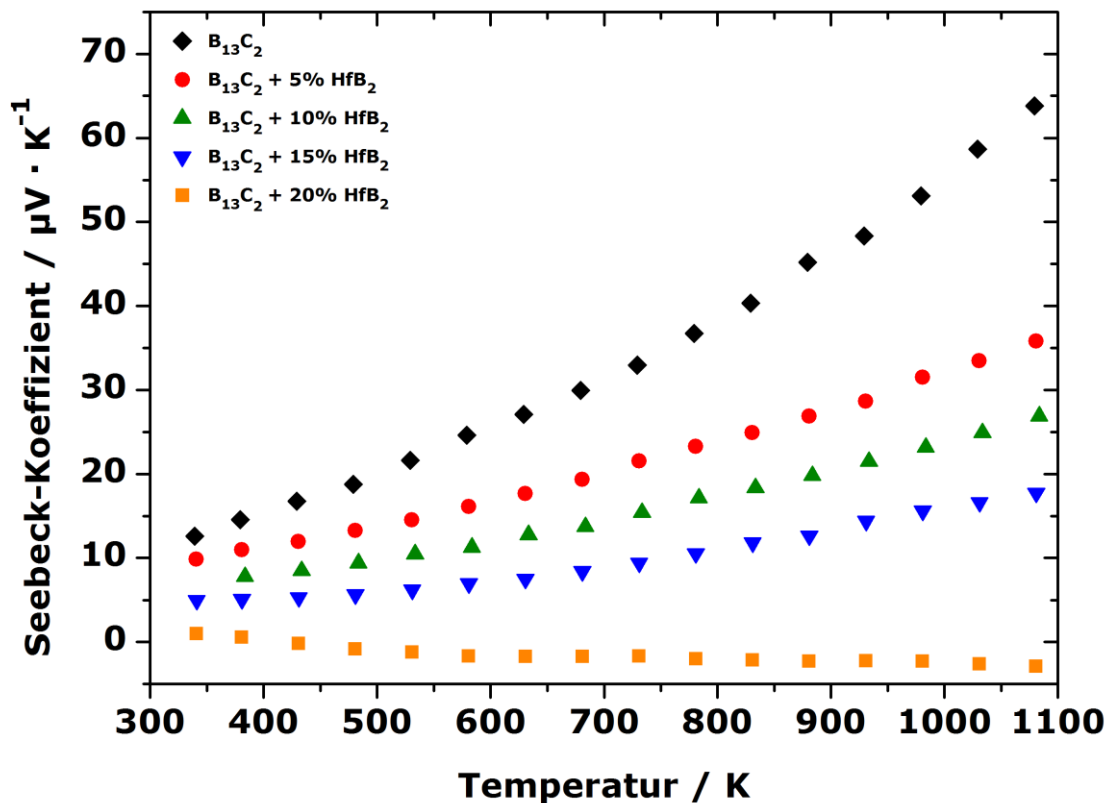


Abbildung 67: Seebeck-Koeffizienten von Borcarbid-Hafniumdiborid-Kompositen.

Bereits auf den ersten Blick ist zu erkennen, dass die Komposit-Bildung mit Hafniumdiborid bessere Ergebnisse lieferte. Betrachtet man die Seebeck-Koeffizienten für die Komposite mit verschiedenen Zusammensetzungen, lässt sich erkennen, dass der Seebeck-Koeffizient mit zunehmender Hafniumdiborid-Konzentration abnimmt. Dieses Verhalten wurde erwartet, da Hafniumdiborid als metallischer Leiter sehr geringe Seebeck-Koeffizienten zeigen sollte. Dieses Ergebnis steht gleichzeitig auch im Einklang mit der beobachteten elektrischen Leitfähigkeit. Die Leitfähigkeiten steigen sehr stark mit dem zunehmendem Diborid-Anteil an. So lässt sich erkennen, dass die elektrischen Leitfähigkeiten der 15 und 20 mol-%-igen Komposite Werte aufweisen, die um eine Größenordnung höher sind als die der anderen Komposite und von Borcarbid. Bei diesen beiden Proben ist also der Einfluss von Hafniumdiborid deutlich zu erkennen. Dies ist das erste im Rahmen dieser Arbeit untersuchte System, bei dem beide thermoelektrischen Eigenschaften, Seebeck-Koeffizient und elektrische Leitfähigkeit, den erwarteten Zusammenhang mit der Zusammensetzung der Komposite



zeigen. Dies könnte gleichzeitig bedeuten, dass das Hafniumdiborid deutlich besser über den Probenkörper verteilt scheint.

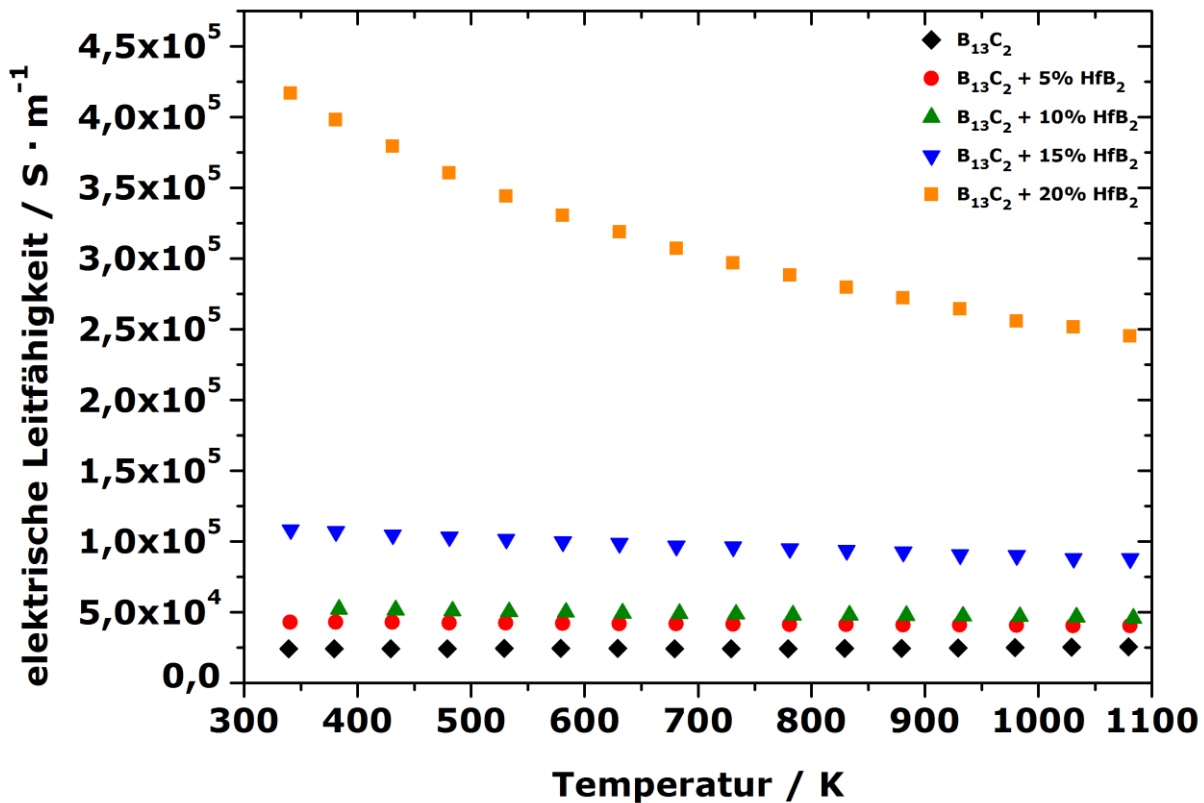


Abbildung 68: Elektrische Leitfähigkeiten von Borcarbid-Hafniumdiborid-Kompositen.

### 5.5.9. Zusammenfassung

Der Versuch der Komposit-Bildung zwischen nanoskaligem Borcarbid und den verschiedenen Boriden liefert wichtige Hinweise für zukünftige Untersuchungen. Verschiedene Boride im Hinblick auf ihre Struktur (Hexaboride, Diborid) und ihr thermoelektrisches Verhalten (metallische Leiter und Halbmetalle) wurden ausgewählt. Es zeigte sich, dass die Verteilung des Borids im Matrix-Material Borcarbid entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften des Komposits hat. Bei den Hexaboriden war die Verteilung nicht zufriedenstellend, so dass keine physikalisch sinnvollen Zusammenhänge zwischen der eingesetzten Borid-Konzentration und den beobachteten thermoelektrischen Eigenschaften erarbeitet werden konnten. Dies ist bei Borcarbid-Diborid-Kompositen deutlich besser gelungen. Das Ziel, nämlich die Verbesserung

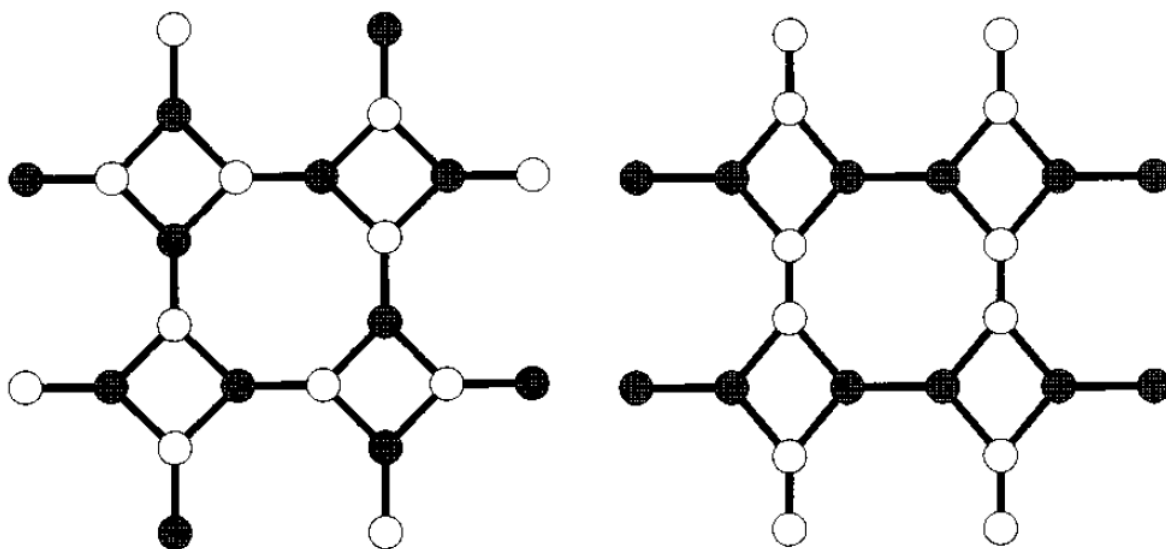
---

der elektrischen Leitfähigkeit im Vergleich zu Borcarbid, konnte erreicht werden. Die Seebeck-Koeffizienten sämtlicher untersuchter Proben sind nicht zufriedenstellend. Für zukünftige Untersuchungen von Borcarbid-Metallborid-Kompositen muss ein Kompromiss zwischen dem eingesetzten Borcarbid und der Verdichtung der Probenkörper getroffen werden. Je größer die gewählten Ausgangspartikel sind, desto schwerer ist es, einen hochverdichteten Probenkörper zu erlangen. Nimmt man schlechtere Verdichtungen in Kauf, können höhere Seebeck-Koeffizienten erreicht werden. Gleichzeitig wird jedoch immer einer Verschlechterung der elektrischen Leitfähigkeit, welche sehr stark vom Verdichtungsgrad des Probenkörpers abhängt, zu beobachten sein.

## 5.6. Metallboridcarbide der Zusammensetzung $MB_2C_2$ (mit $M = Ca, Ce, La$ )

### 5.6.1. Stand der Literatur

Metallboridcarbide der allgemeinen Zusammensetzung  $MB_2C_2$  ( $M = Mg, Sc, Ca, Y$ , Lanthanoide) [105] gehören zu einer sehr interessanten ternären Verbindungsklasse. Das Hauptmerkmal der Strukturen in dieser Verbindungsklasse sind regelmäßig geordnete Schichten kondensierter Vier- und Achtringe, die aus Bor- und Kohlenstoffatomen aufgebaut sind. Zwischen diesen Schichten sind Metallatome lokalisiert. Die Anordnung der Vier- und Achtringe unterscheidet sich für die verschiedenen Diboridcarbide. Aufgrund dieser verschiedenen Anordnungsmöglichkeiten unterscheidet man drei mögliche Strukturtypen für die Verbindungen der allgemeinen Summenformel  $MB_2C_2$  [106]. Abbildung 69 zeigt zwei Anordnungsvarianten von Bor- und Kohlenstoffatomen innerhalb einer Schicht. Variante A wird von Cer- und Calciumboridcarbide [106-108] realisiert, Variante B ist für Lanthanboridcarbide beschrieben worden [109]. Darüber hinaus kann sich die Anordnung der Bor- und Kohlenstoffatome auch senkrecht zu den Schichten, in  $c$ -Richtung, unterscheiden. Abbildung 71 zeigt die kleine Elementarzelle von  $CeB_2C_2$ . Diese strukturelle Beschreibung führt dazu, dass Bor- und Kohlenstoffatome zwar in den Schichten alternierend angeordnet sind, senkrecht dazu jedoch Kohlenstoffatome unter Kohlenstoffatomen und Boratome unter Boratomen zu liegen kommen. Bei Calcium- und Lanthanboridcarbide ist das nicht der Fall.



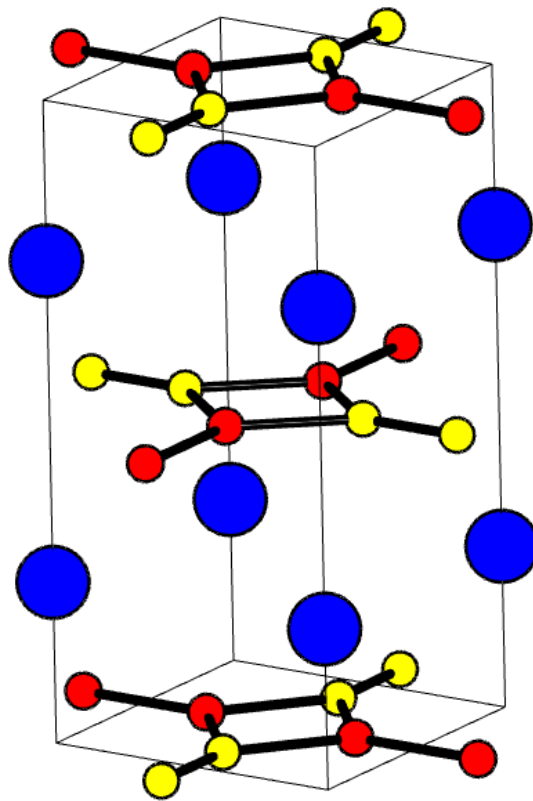
**Abbildung 69:** Anordnung der Bor- und Kohlenstoffatome innerhalb der Vier- und Achtringe der Schichtstruktur (schwarz: Boratome, weiss: Kohlenstoffatome), links: A, rechts: B [106].

---

Über die Struktur von Calciumboridcarbid  $\text{CaB}_2\text{C}_2$  herrschte lange Zeit Unklarheit, da diese in der Literatur kontrovers diskutiert wurde. 1978 beschrieb BRÉANT et al. die Synthese und Struktur von  $\text{CaB}_2\text{C}_2$ , welche zum damaligen Zeitpunkt als isotyp zum Lanthanboridcarbid angenommen wurde [110]. Acht Jahre später zeigten Untersuchungen von BURDETT et al. den Zusammenhang zwischen der Symmetrie und der elektronischen Stabilität von Festkörpern am Beispiel des Calciumboridcarbids [111]. Wie sich dabei herausstellte, wurde der für  $\text{CaB}_2\text{C}_2$  angenommene  $\text{LaB}_2\text{C}_2$ -Strukturtyp als elektronisch instabil beschrieben. Außerdem wurde für  $\text{CaB}_2\text{C}_2$  ein halbleitendes Verhalten vorhergesagt. 1999 gelang es ALBERT et al., eine endgültige Antwort auf die Struktur von Calciumboridcarbid zu geben. Aus Daten, die durch Röntgenpulverdiffraktometrie und Elektronenenergieverlustspektroskopie gewonnen wurden, konnte gezeigt werden, dass keine Übereinstimmung mit dem lange angenommenen  $\text{LaB}_2\text{C}_2$ -Strukturtyp, welcher mittlerweile durch CENZUAL et al. korrigiert wurde (neue Raumgruppe:  $P4_2/mmc$  [112]) herrscht. Stattdessen konnte ein Strukturmodell beschrieben werden, welches eine Überstruktur der  $\text{CeB}_2\text{C}_2$ -Struktur darstellt und mit den experimentell erhaltenen Daten in Einklang steht [106]. Außerdem wurde die Aussage von BURDETT et al. bestätigt, wonach  $\text{CaB}_2\text{C}_2$  halbleitende Eigenschaften zeigen sollte [106, 111].

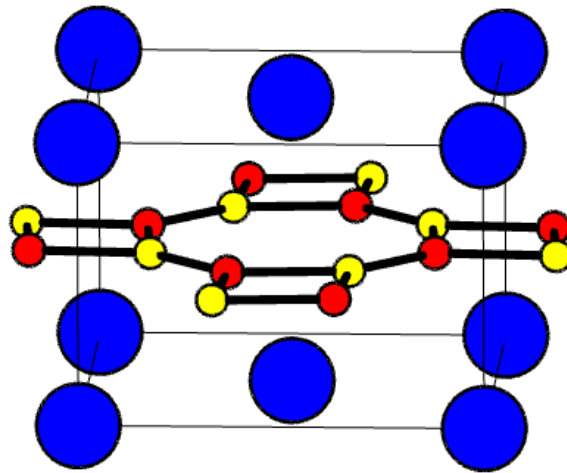
### 5.6.2. Strukturen der verschiedenen Metallboridcarbide

Lanthanboridcarbid kristallisiert Beugungsuntersuchungen zufolge im tetragonalen Kristallsystem in der Raumgruppe  $P4_2/mmc$  (Nummer 131) [112]. Die Gitterparameter betragen  $a = 3,8218 \text{ \AA}$  und  $c = 7,9237 \text{ \AA}$  [112]. Abbildung 70 zeigt die Kristallstruktur von  $\text{LaB}_2\text{C}_2$ . Neuere theoretische Rechnungen nach HALET et al. [105] deuten jedoch darauf hin, dass Lanthanboridcarbid, wie Cerboridcarbid, in der Raumgruppe  $P4/mbm$  mit alternierenden Bor- und Kohlenstoffatomen in den Schichten stabilisieren sollte. Es muss erwähnt werden, dass Bor- und Kohlenstoffatome mit Daten aus Röntgenbeugungsexperimenten fast nicht zu unterscheiden sind, besonders in Gegenwart von schweren Atomen wie Lanthan oder Cer. Außerdem besitzen das Isotop  $^{11}\text{B}$  und Kohlenstoff in etwa die gleichen Streulängen in Neutronenbeugungsexperimenten. Die Möglichkeit von Fehlstellen innerhalb der Schichten erschwert zusätzlich die Unterscheidung zwischen Bor- und Kohlenstoffatomen anhand von Beugungsexperimenten [105]. Die Ergebnisse von HALET et al. und weitere Neutronenexperimente [113] führten dazu, dass für Lanthanboridcarbid heute die  $\text{CeB}_2\text{C}_2$ -Struktur angenommen wird.



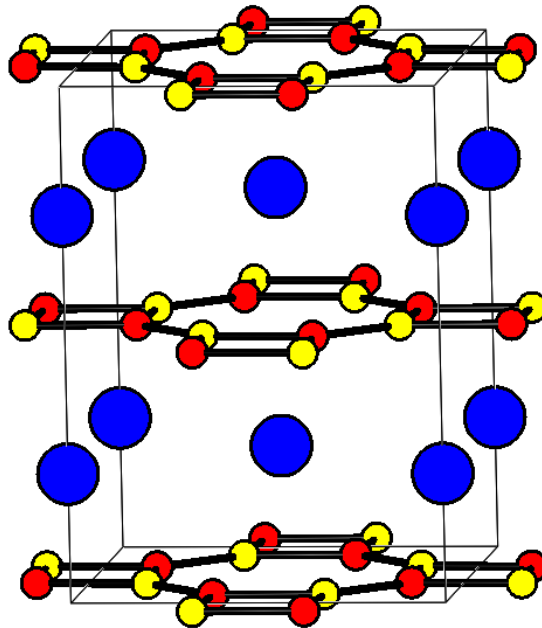
**Abbildung 70:** Elementarzelle von  $\text{LaB}_2\text{C}_2$ , rot: Boratome, gelb: Kohlenstoffatome, blau: Lanthanatome [112].

Cerboridcarbidge kristallisiert ebenfalls im tetragonalen Kristallsystem. Werden die Vierringe in den Schichten betrachtet, erkennt man, dass die Winkel innerhalb der Vierringe von  $90^\circ$  abweichen. Die Verbindung (Abbildung 71) kristallisiert in der Raumgruppe  $P4/mbm$  (Nummer 127) mit den Gitterparametern  $a = 5,3980 \text{ \AA}$  und  $c = 3,8464 \text{ \AA}$  [108].



**Abbildung 71:** Elementarzelle von  $\text{CeB}_2\text{C}_2$ , rot: Boratome, gelb: Kohlenstoffatome, blau: Ceratome [108].

Die Struktur von Calciumboridcarbid  $\text{CaB}_2\text{C}_2$  lässt sich von der des Cerboridcarbids ableiten. Sie hat die Raumgruppe  $I4/mcm$  (Nummer 140). Die Gitterparameter betragen  $a = 5,3733 \text{ \AA}$  und  $c = 7,4155 \text{ \AA}$  [106]. Im Gegensatz zu Cerboridcarbid, liegen die Vierringe innerhalb der Schichten als Quadrate mit  $90^\circ$ -Winkeln vor (Folge: höhere Symmetrie). Abbildung 72 zeigt die Kristallstruktur von  $\text{CaB}_2\text{C}_2$ .



**Abbildung 72:** Elementarzelle von  $\text{CaB}_2\text{C}_2$ , rot: Boratome, gelb: Kohlenstoffatome, blau: Calciumatome [106].

### 5.6.3. Hochtemperatur-Synthese von $\text{CeB}_2\text{C}_2$ und $\text{LaB}_2\text{C}_2$

Die Hochtemperatur-Synthese von Cerboridcarbide [108] und Lanthanboridcarbide [109] aus den Elementen ist bereits aus der Literatur bekannt (Lichtbogenofen, Hochfrequenz-Ofen). Jedoch gibt es noch andere Synthesemöglichkeiten zur Herstellung. SAKAI et al. [114] beschreiben eine Synthese, welche von den jeweiligen Hexaboriden, Metalloxiden und elementarem Kohlenstoff ausgeht.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Synthese aus den Elementen im Lichtbogenofen durchgeführt [35, 115]. Elementares Cer bzw. Lanthan (99,9 %, Smart Elements), kristallines Bor (99,4 %, H. C. Starck) und Graphitpulver (99,9995 %, Merck) wurden als Ausgangsmaterialien verwendet. Die Einwaagen und Verhältnisse der jeweiligen Boridcarbide sind Tabelle 13 zu entnehmen.

Aufgrund der hohen Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit von elementarem Cer bzw. Lanthan wurden alle Präparationsschritte im Handschuhkasten durchgeführt. Nachdem das jeweilige Seltenerdmetall zerkleinert und abgewogen wurde, wurde es mit der entsprechenden Menge Bor und Graphit zusammengegeben und innig miteinander vermischt. Für eine bessere Handhabung der Probe beim Einbau in den Lichtbogenofen wurde das Reaktionsgemisch für einige Minuten bei einem Druck von zehn Tonnen im Handschuhkasten zu einer Tablette gepresst. Die Tabletten sind mechanisch stabil, da die Seltenerdmetalle äußerst duktil sind und das Graphitpulver gleichzeitig als Binder fungiert. Nachdem die Tablette rasch in den Kupfertiegel des Lichtbogenofens platziert wurde, wurde die Kammer des Ofens evakuiert und mit Schutzgas belüftet. Diese Prozedur wurde dreimal durchgeführt, um den gesamten Luftsauerstoff zu entfernen. Das Reaktionsgemenge wurde zuerst mit einer Stromstärke von 60 A, dann mit 120 A und schließlich mit 160 A behandelt. Der Grund für die niedrigen Stromstärken zu Beginn des Synthesevorgangs liegt darin, dass man ein schlagartiges Verdampfen des Seltenerdmetalls vermeiden will. Nachdem die Probe, welche nun als Schmelzperle vorlag, mit 160 A behandelt wurde, wurde sie weitere fünf Mal mit 160 A aufgeschmolzen, um ein homogenes und phasenreines Produkt zu erhalten. Die erhaltenen Schmelzperlen wurden mit Hilfe eines Borcarbide-Mörsers zerkleinert. Das nun vorliegende Pulver weist eine schwarze Färbung mit metallischem Glanz auf.

**Tabelle 13:** Einwaagen und Mengenverhältnisse für die Synthese von  $CeB_2C_2$  und  $LaB_2C_2$ .

Verwendete Substanzen	Molare Masse / $g \cdot mol^{-1}$	Verhältnisse	Stoffmenge / mmol	Einwaage / g
Ce	140,12	1,0	5,383	0,7543
B	10,81	1,7	9,152	0,0989
C	12,01	2,2	11,840	0,1422
La	138,91	1,0	5,419	0,7527
B	10,81	1,5	8,128	0,0879
C	12,01	2,2	11,920	0,1432

Das Syntheseergebnis zu den Metallboridcarbiden wurde mit Hilfe von pulverdiffraktometrischen Untersuchungen überprüft. Als Einwaage für Cerboridcarbid wurde zunächst das stöchiometrische Verhältnis, d. h.  $Ce : B : C = 1 : 2 : 2$  gewählt. Bei diesem Einwaage-Verhältnis lässt sich in den Röntgenpulverdiffraktogrammen eine Nebenphase erkennen, die Kohlenstoff-ärmere Phase  $CeB_2C$ . Daher wurde der Kohlenstoff-Anteil von 2 auf 2,2 erhöht, was dazu führte, dass die Phase  $CeB_2C$  vollständig aus dem Reaktionsgemisch verschwand. Da noch Reflexe von kristallinem Bor in den Produkten zu erkennen waren, wurde auch der Bor-Anteil variiert. Dieser wurde von 2 auf 1,7 gesenkt, da es während der Lichtbogen-Synthese auch zum Abdampfen des Seltenerdmetalls kommen kann. Bei dem Einwaage-Verhältnis von  $Ce : B : C = 1 : 1,7 : 2,2$  konnte schließlich phasenreines Cerboridcarbid  $CeB_2C_2$  erhalten werden. Diese systematische Untersuchung wurde für Lanthanboridcarbid ebenfalls durchgeführt und mündete bei einem Verhältnis von  $La : B : C = 1 : 1,5 : 2,2$  in einem phasenreinen Produkt aus  $LaB_2C_2$ .

Zur Lichtbogen-Synthese der jeweiligen Boridcarbide ist zu erwähnen, dass die Synthesen komplizierter werden, je kleiner der Ansatz gewählt wird. Daher musste für jede Ansatzgröße ein neues Verhältnis der eingesetzten Elemente erarbeitet werden. Die optimierten und beschriebenen Verhältnisse beziehen sich auf die Synthese von 1 g des gewünschten Produktes. Ursachen für die unterschiedlichen Verhältnisse zwischen eigentlicher Einwaage und resultierender Zusammensetzung des Produktes rühren zum einen vom Abdampfen des Seltenerdmetalls während des Syntheseprozesses. Zum anderen kommt es während der Reaktion zur Ausbildung einer Rußschicht auf der Oberfläche des Kupfertiegels im Lichtbogenofen. Dadurch wird einerseits der Kohlenstoff-Anteil im Reaktionsgemisch verringert, während andererseits auch die Erzeugung des Lichtbogens erschwert wird.



#### 5.6.4. Charakterisierung von $\text{CeB}_2\text{C}_2$ und $\text{LaB}_2\text{C}_2$

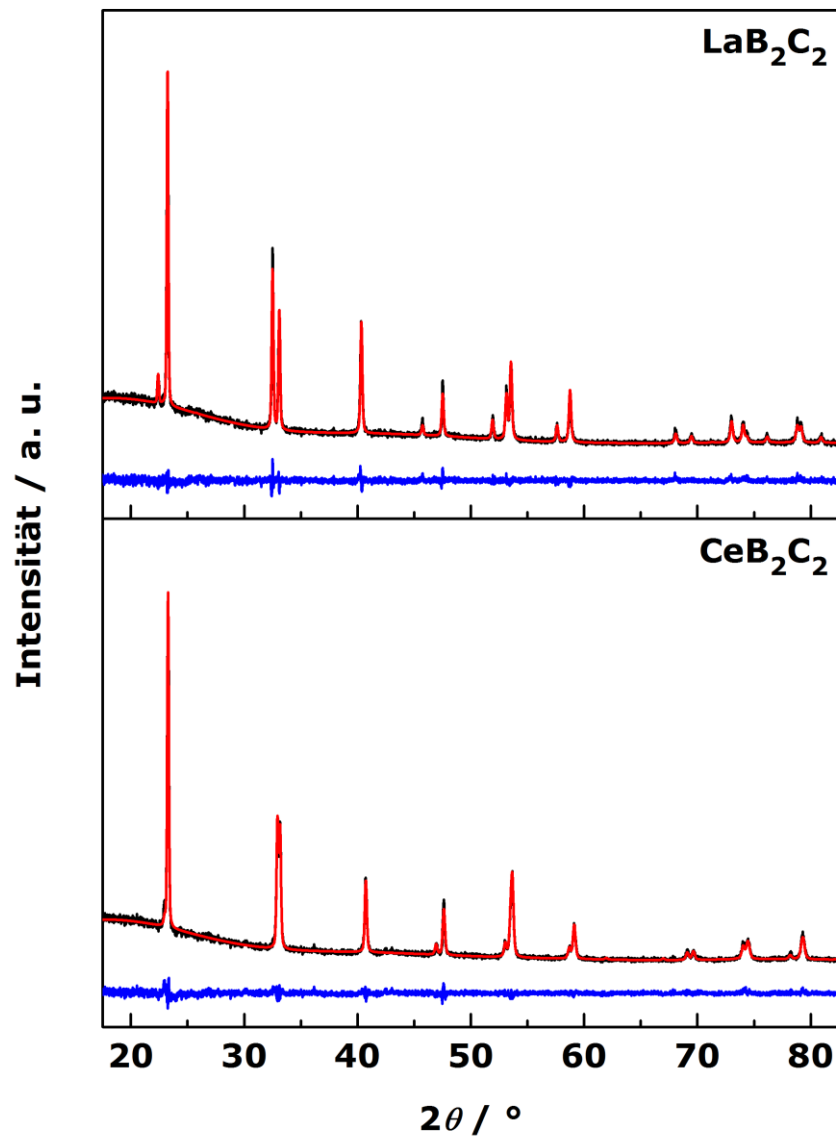
Die Charakterisierung von Cerboridcarbidge und Lanthanboridcarbidge erfolgte durch pulverdiffraktometrische Untersuchungen. Dabei wurden die literaturbekannten Strukturmodelle verwendet und mit Hilfe der Rietveld-Methode Anpassungen der Messungen vorgenommen. Die Rietveld-Anpassungen für beide Substanzen sind in Abbildung 73 gezeigt. Hierfür wurden die Atomlagen und Auslenkungsparameter auf festen Werten gehalten. Die Parameter für die Anpassung von Cerboridcarbidge sind in Tabelle 14 gegeben, während die Parameter für die Lanthanboridcarbidge-Anpassung in Tabelle 15 gezeigt sind. Es ist klar zu erkennen, dass die ermittelten Gitterparameter für beide Boridcarbidge sehr gut mit den Daten aus der Literatur übereinstimmen. Darüber hinaus ist zu erwähnen, dass die verwendeten Modelle aus der Literatur eine sehr gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Daten aufweisen. Auch die Güte der Anpassung ist akzeptabel.

**Tabelle 14:** Parameter der Rietveld-Anpassung von  $\text{CeB}_2\text{C}_2$ .

Parameter	$\text{CeB}_2\text{C}_2$	Literatur [108]
Raumgruppe	$P4/mbm$ (127)	
$a / \text{\AA}$	5,3943(2)	5,39803(3)
$c / \text{\AA}$	3,8669(2)	3,84641(3)
$R_{\text{exp}}$	6,48	
$R_{\text{wp}}$	6,23	
$R_{\text{p}}$	4,73	
$GOF$	0,96	

**Tabelle 15:** Parameter der Rietveld-Anpassung von  $\text{LaB}_2\text{C}_2$ .

Parameter	$\text{LaB}_2\text{C}_2$	Literatur [109]
Raumgruppe	$P4_2/mmc$ (131)	
$a / \text{\AA}$	3,8233(8)	3,8218(6)
$c / \text{\AA}$	7,9273(3)	7,9230(2)
$R_{\text{exp}}$	6,45	
$R_{\text{wp}}$	6,17	
$R_{\text{p}}$	4,72	
$GOF$	0,96	



**Abbildung 73:** Rietveld-Anpassungen von  $\text{CeB}_2\text{C}_2$  (unten) und  $\text{LaB}_2\text{C}_2$  (oben), schwarz: experimentelle Daten, rot: berechnete Kurve, blau: Differenzkurve [108, 109].

#### 5.6.5. Thermoelektrische Charakterisierung von $\text{CeB}_2\text{C}_2$ und $\text{LaB}_2\text{C}_2$

Für die thermoelektrische Charakterisierung der beiden Boridcarbide  $\text{CeB}_2\text{C}_2$  und  $\text{LaB}_2\text{C}_2$  wurden mit Hilfe der SPS-Technik hochverdichtete Probenkörper hergestellt, um an diesen die thermoelektrischen Eigenschaften, welche bisher nicht literaturbekannt sind, zu bestimmen. Dazu wurden ca. 400 mg des jeweiligen Boridcarbids bei Temperaturen zwischen 1673 und 1773 K mit einem Druck von 50 MPa (entspricht einer Kraft von 3,9 kN) 15 Minuten

---

kompaktiert. Die so hergestellten Probenkörper zeigten eine sehr hohe Verdichtung (geometrische Dichte) bei Werten von ca. 94 % für  $\text{CeB}_2\text{C}_2$  und ca. 90 % für  $\text{LaB}_2\text{C}_2$ .

An den Proben wurden die thermoelektrischen Eigenschaften temperaturabhängig bestimmt. Zum einen wurden simultan der spezifische elektrische Widerstand, aus welchem sich dann die elektrische Leitfähigkeit bestimmen lässt, sowie der Seebeck-Koeffizient bis zu einer Temperatur von 1073 K gemessen. Zum anderen wurde im Anschluss die Temperaturleitfähigkeit der beiden Boridcarbide vermessen. Die gemessenen thermoelektrischen Eigenschaften sind in Abbildung 74 dargestellt.

Von Cer- und Lanthanboridcarbid war bekannt, dass die Verbindungen bei Raumtemperatur metallisch leitend sind. Sowohl Cerboridcarbid als auch Lanthanboridcarbid weisen sehr hohe elektrische Leitfähigkeiten im gesamten Temperaturbereich auf. Außerdem lässt sich erkennen, dass die Leitfähigkeit wie erwartet mit steigender Temperatur abnimmt. Cerboridcarbid weist deutlich höhere elektrische Leitfähigkeiten auf als Lanthanboridcarbid. Die elektrische Leitfähigkeit von  $\text{CeB}_2\text{C}_2$  beginnt bei ca.  $2,3 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  bei 323 K und mündet in einem Wert von etwa  $7,5 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  bei 1073 K, während  $\text{LaB}_2\text{C}_2$  eine Leitfähigkeit von  $1,0 \cdot 10^{-6} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  bei 323 K aufweist und bei 1073 K auf einen Wert von  $6,5 \cdot 10^{-5} \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  abfällt.

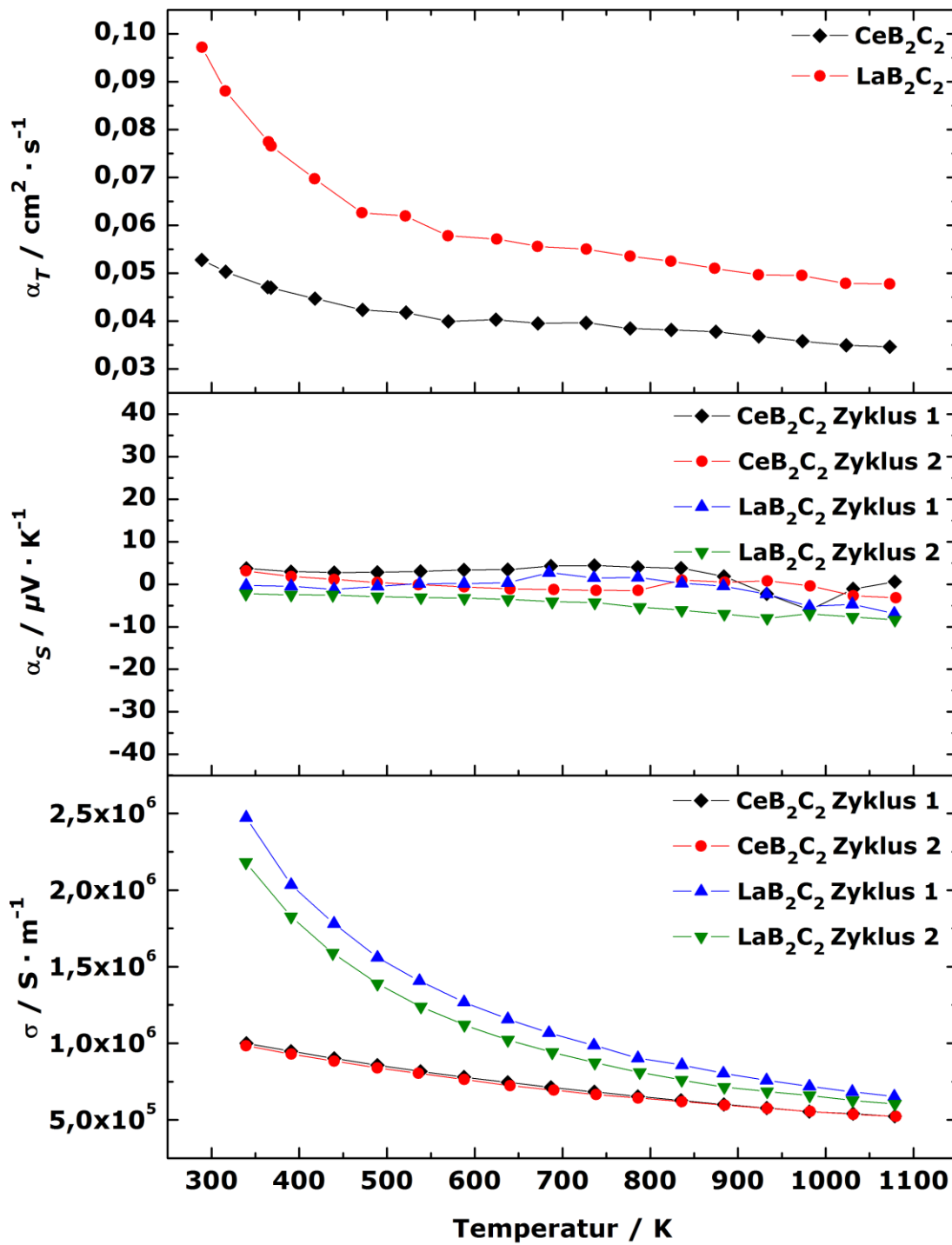


Abbildung 74: Thermoelektrische Eigenschaften von  $\text{CeB}_2\text{C}_2$  und  $\text{LaB}_2\text{C}_2$ , oben: Temperaturleitfähigkeit, Mitte: Seebeck-Koeffizient, unten: elektrische Leitfähigkeit.

---

Bezogen auf das metallische Verhalten sollten beide Boridcarbide Seebeck-Koeffizienten aufweisen, die sich im Mittel um den Wert  $0 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$  bewegen. Diese Vorhersage stimmt sehr gut mit den experimentell erhaltenen Daten überein. Wie sich aus Abbildung 74 erkennen lässt, zeigen sowohl Cerboridcarbid, als auch Lanthanboridcarbid sehr geringe Seebeck-Koeffizienten auf, die um den Wert  $0 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$  pendeln. Es wurden außerdem mehrere Messzyklen gemessen, um zum einen eine Reproduzierbarkeit der erhaltenen experimentellen Werte zu überprüfen und zum anderen eine gewisse Zyklenstabilität der beiden Materialien zu zeigen. Diese Ergebnisse liefern erste Erkenntnisse dafür, dass die betrachteten Boridcarbide innerhalb von zwei Zyklen keine sinkenden Leistungszahlen, im Bezug auf Seebeck-Koeffizienten und elektrische Leitfähigkeiten, aufweisen. Die Temperaturleitfähigkeiten zeigen einen abnehmenden Trend mit zunehmender Temperatur. Die erhaltenen Werte liegen in der für diese Substanzen erwarteten Größenordnung. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass Cer- und Lanthanboridcarbid metallische Leiter darstellen, deren thermoelektrische Eigenschaften erstmals und bis zu hohen Temperaturen charakterisiert worden sind. Dabei lässt sich erkennen, dass diese Substanzen nicht für thermoelektrische Applikationen geeignet sind. Jedoch konnten mit Hilfe dieser Materialklasse neue Erkenntnisse und Parameter im Hinblick auf die Synthese, Verdichtung und Vermessung von Substanzen, die eine Schichtstruktur auf atomarer Ebene aufweisen, gewonnen werden.

#### 5.6.6. Hochtemperatur-Synthese von $\text{CaB}_2\text{C}_2$

Die Synthese von Calciumboridcarbid [35, 106] stellt sich deutlich komplizierter dar, als die von Cer- bzw. Lanthanboridcarbiden, da die Synthese nicht im Lichtbogenofen durchführbar ist. Dies liegt daran, dass Calcium im Gegensatz zu den beiden Seltenerdmetallen Cer und Lanthan einen deutlich höheren Dampfdruck aufweist und im Lichtbogen verdampft und somit das Reaktionsmedium verlässt. Da neben reinem Calcium auch das Produkt  $\text{CaB}_2\text{C}_2$  luft- und feuchtigkeitsempfindlich ist, wird die Handhabung des Produktes ebenfalls merklich schwieriger. ALBERT und SCHMITT [106] beschrieben 1999 die phasenreine Synthese von kristallinem Calciumboridcarbid aus den Elementen. Dafür wurden die Elemente im Verhältnis  $\text{Ca} : \text{B} : \text{C} = 1 : 2 : 2$  zu einer Tablette gepresst und diese in einen vorborierten Tantaltiegel überführt, welcher unter Schutzgas-Bedingungen verschlossen wurde. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch 48 Stunden bei einer Temperatur von 1323 K erhitzt. Das Produkt, Calciumboridcarbid, wurde als rot-braunes kristallines Pulver erhalten.

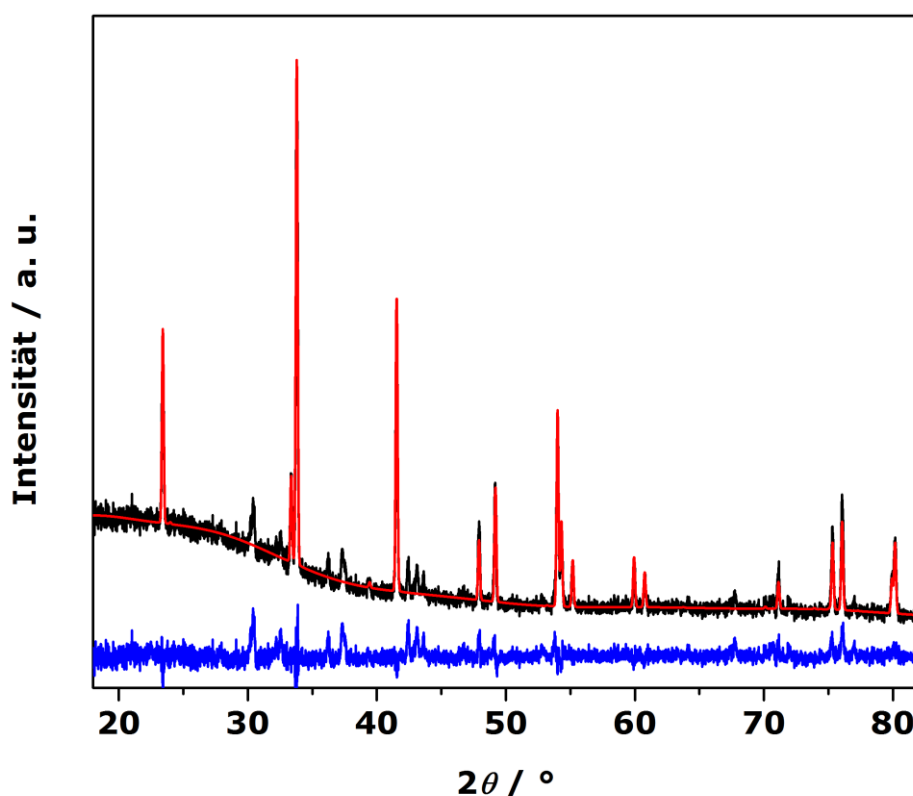
Im Rahmen dieser Arbeit wurde der eben beschriebene Syntheseweg für die Herstellung von Calciumboridcarbid verwendet. Da Bor mit dem Übergangsmetall Tantal dazu neigt Tantalboride, vor allem Tantaldiborid, zu bilden, wurde ein einseitig verschlossener Tantaltiegel mit etwas Bor-Pulver befüllt und zwei Stunden bei 1273 K im Vakuum ausgeheizt. Dadurch bildet sich auf der Oberfläche der Innenseite des Tiegels eine sehr dünne Tantalborid-Schicht. Nachdem das Bor-Pulver vorsichtig (ohne Beschädigung der dünnen Schicht) entfernt wurde, konnte der Tiegel für weitere Reaktionen mit Bor als Ausgangsmaterial verwendet werden. Als Ausgangsmaterialien wurden die Elemente Calcium (99,5 %, AlfaAesar), Bor (kristallin: 99,4 %, H. C. Starck; amorph: 99 %, Smart Elements) und Graphit (99,9995 %, Merck) verwendet. Die Verhältnisse und Einwaagen sind nachfolgender Tabelle zu entnehmen.

**Tabelle 16:** Einwaagen und Mengenverhältnisse für die Synthese von  $\text{CaB}_2\text{C}_2$ .

Verwendete Substanzen	Molare Masse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	Verhältnisse	Stoffmenge / mmol	Einwaage / g
Ca	40,08	1,0	5,83	0,2338
B	10,81	2,0	11,67	0,1261
C	12,01	2,0	11,67	0,1401

Die Elemente wurden im Handschuhkasten abgewogen und innig miteinander vermischt. Für einen besseren Kontakt der Edukte wurden diese in einen gasdicht verschließbaren Kugelmühlbecher überführt und unter Schutzgas-Bedingungen drei Minuten gemahlen. Anschließend wurde das Gemisch zu einer Tablette gepresst, diese in grobe Stücke gebrochen und in einen vorborierten Tantaltiegel gegeben. Dieser wurde unter Schutzgas-Atmosphäre erst mechanisch und anschließend mit Hilfe des Lichtbogens verschlossen. Der Tantaltiegel wurde dann in eine Quarzglas-Ampulle überführt, welche unter Vakuum verschlossen wurde. Um den Einfluss der Temperatur und Dauer auf die Umsetzung zu Calciumboridcarbid näher zu untersuchen, wurden zunächst einige Ampullen bei Temperaturen zwischen 1223 K und 1473 K 48 bis 72 Stunden im Widerstandsofen erhitzt. Da alle Ansätze kein phasenreines Calciumboridcarbid lieferten, sondern Calciumhexaborid als Hauptphase entstand, wurde nach der Ursache für dieses Phänomen gesucht. Als erster Ansatzpunkt wurde die Bor-Quelle variiert. Dazu wurde das kristalline Bor durch amorphes Bor ersetzt. Amorphes Bor sollte durch seine feinere Verteilung eine reaktivere Oberfläche bilden und zu erfolgsversprechenderen Ergebnissen führen. Dies war tatsächlich der Fall, da bei den

Synthesen im Widerstandsofen der Anteil an  $\text{CaB}_2\text{C}_2$  gesteigert werden konnte. Jedoch konnte  $\text{CaB}_2\text{C}_2$  nie phasenrein gewonnen werden. Als alternative Syntheseroute wurde die Synthese im Hochfrequenz-Induktionsofen gewählt. Dazu wurde auf kristallines Bor zurückgegriffen. Es wurden dabei Temperaturen von 1173 K, 1373 K, 1773 K und 2173 K gewählt. Als vielversprechendste Syntheseroute hat sich eine Behandlung bei 2173 K bei einer Dauer von fünf Stunden herauskristallisiert. Dabei konnte rot-braunes  $\text{CaB}_2\text{C}_2$  erhalten werden, welches bereits mit bloßem Auge beim Öffnen des Tantaliegels erkennbar war. Dieses wurde vom restlichen schwarzen Volumenmaterial getrennt. Die pulverdiffraktometrische Analyse des rot-braunen Anteils zeigte, dass er Calciumboridcarbide als Hauptphase enthielt. Als Nebenphase konnte Calciumhexaborid identifiziert werden. Zudem lagen noch einige weitere Fremdreflexe vor, die keiner bekannten Verbindung zuzuordnen sind. Eine Rietveld-Anpassung (Abbildung 75) der pulverdiffraktometrischen Daten sowie die dazugehörigen Parameter (Tabelle 17) sind nachfolgend gezeigt.



**Abbildung 75:** Rietveld-Anpassung von  $\text{CaB}_2\text{C}_2$ , schwarz: experimentelle Daten, rot: berechnete Kurve, blau: Differenzkurve [106].

**Tabelle 17:** Parameter der Rietveld-Anpassung von  $\text{CaB}_2\text{C}_2$ .

Parameter	$\text{CaB}_2\text{C}_2$	Literatur [106]
Raumgruppe	$I4/mcm$ (140)	
$a / \text{\AA}$	5,3621(2)	5,3733(1)
$c / \text{\AA}$	7,3988(3)	7,4155(2)
$R_{\text{exp}}$	6,46	
$R_{\text{wp}}$	7,76	
$R_{\text{p}}$	5,73	
GOF	1,20	

Wie sich erkennen lässt, stimmen die ermittelten Gitterparameter sehr gut mit den Literaturwerten überein. Da bei keinem der getesteten Ansätze ein phasenreines Produkt von Calciumboridcarbid erhalten werden konnte, wurden auch keine thermoelektrischen Eigenschaften bestimmt. Wie sich zeigt, ist die experimentelle Reproduzierbarkeit der Synthese von  $\text{CaB}_2\text{C}_2$  äußerst kompliziert, da viele unterschiedliche Parameter, wie Beschaffenheit und Morphologie der Bor-Quelle, Temperaturführung, Haltedauer, Abschreckprozedur, etc. großen Einfluss auf die Bildung von Calciumboridcarbid haben. Außerdem erschwert die Tatsache, dass Calciumhexaborid als kinetisch und thermodynamisch stabiles Nebenprodukt gebildet wird, die Synthese von  $\text{CaB}_2\text{C}_2$  immens. Jedoch sollte die Synthese phasenreiner Produkte weiter intensiv verfolgt werden, da für  $\text{CaB}_2\text{C}_2$  halbleitende Eigenschaften vorausgesagt werden, welche für thermoelektrische Untersuchungen von hohem Interesse sind.

## 5.7. Natriumcarbaborid

### 5.7.1. Struktur von Natriumcarbaborid $\text{NaB}_5\text{C}$

Natriumcarbaborid der Zusammensetzung  $\text{NaB}_5\text{C}$  kristallisiert im kubischen Kristallsystem der Hexaboride,  $\text{MB}_6$  ( $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}, \text{Y}, \text{Lanthanoide}$ ) [13, 116]. Die Struktur der Hexaboride ist ableitbar vom CsCl-Gitter. Das Strukturmerkmal der  $\text{MB}_6$ -Struktur stellen die  $\text{B}_6$ -Oktaeder dar, welche ein drei-dimensionales Boratom-Netzwerk ausbilden. Zur Ausbildung dieses starren Netzwerks sind die  $\text{B}_6$ -Oktaeder über ihre sechs Ecken in alle drei Raumrichtungen mit je sechs weiteren  $\text{B}_6$ -Oktaedern verbunden. In den Zwischenräumen dieses Gerüsts befinden sich die Metall-Kationen  $M^{n+}$  ( $n = 2, 3$ ). Dadurch ergibt sich für das Metall-Kation eine Koordinationszahl von 24. Durch das starre Bor-Gerüst besitzen Hexaboride sehr geringe

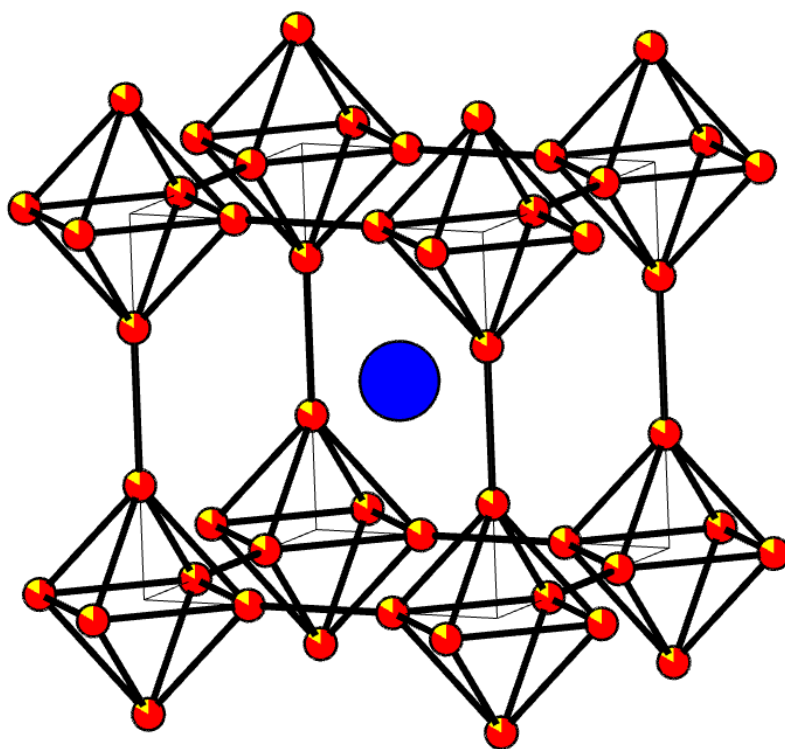


Ausdehnungskoeffizienten. Die  $B_6$ -Oktaeder können als  $B_6^{2-}$ -Polyanionen aufgefasst werden. Dann gehen vom Metallatom zwei Elektronen auf jede  $B_6$ -Einheit über, um die Hexaborid-Struktur zu stabilisieren [117]. Somit ist auch ersichtlich, wieso überwiegend Hexaboride von zwei- bzw. dreiwertigen Metallen existieren. Die Bor-Bor-Bindungen innerhalb der Oktaeder sind stets länger als die Bor-Bor-Abstände zwischen den Oktaedern. Einige charakteristische Bor-Bor-Bindungslängen für ausgewählte Hexaboride sind in nachfolgender Tabelle illustriert.

**Tabelle 18:** Bor-Bor-Bindungslängen ausgewählter Hexaboride [118].

Struktur	B-B-Abstand innerhalb des $B_6$ -Oktaeders / Å	B-B-Abstand zwischen den $B_6$ -Oktaedern / Å
CaB <sub>6</sub>	1,741(4)	1,691(6)
SrB <sub>6</sub>	1,774(4)	1,690(6)
BaB <sub>6</sub>	1,777(4)	1,749(5)
EuB <sub>6</sub>	1,771(7)	1,670(1)

Bisher sind in der Literatur nur die Carbaboride der Alkalimetalle Natrium und Kalium bekannt [119, 120]. Ein Hexaborid eines Alkalimetalls in diesem Strukturtyp wäre den WADE-Regeln zufolge nicht stabil, was dazu führt, dass ein Boratom innerhalb jedes  $B_6$ -Oktaeders durch ein Kohlenstoffatom ersetzt werden muss. Das Kohlenstoffatom liefert dann den elektronischen Beitrag, um die Hexaborid-Struktur zu stabilisieren. Eine einzelne  $B_6$ -Einheit benötigt 20 Elektronen. 14 dieser 20 Elektronen werden für die bindenden Molekülorbitale benötigt, während sechs Elektronen für die Zwei-Elektronen-Zwei-Zentren-Bindungen zwischen den Oktaedern benötigt werden. Sechs Boratome innerhalb der  $B_6$ -Einheit würden jedoch nur einen Beitrag von 18 Elektronen leisten. In klassischen Hexaboriden werden die fehlenden zwei Elektronen durch das zwei bzw. dreiwertige Metallatom beigesteuert. Bei den Carbaboriden der Zusammensetzung  $MB_5C$  ( $M = Na, K$ ) liefert das Alkalimetallatom ein Elektron, während das zweite fehlende durch das Kohlenstoffatom bereitgestellt wird. Natriumcarbaborid  $NaB_5C$  kristallisiert in der Raumgruppe  $Pm\bar{3}m$  (Nummer 221) mit dem Gitterparameter  $a = 4,0925(1)$  Å (zum Vergleich:  $KB_5C$ :  $a = 4,1281(1)$  Å) [119, 120]. Die nachfolgende Abbildung zeigt die Struktur von  $NaB_5C$ .



**Abbildung 76:** Kubische Kristallstruktur von  $\text{NaB}_5\text{C}$ : blau: Natriumatom, rot: Bor-Atome, gelb: Kohlenstoffatome [119, 120].

### 5.7.2. Synthese von $\text{NaB}_5\text{C}$

Die Synthese von Natrium- bzw. Kaliumcarbaborid wurde erstmals 1999 von ALBERT und SCHMITT beschrieben [120]. Die Synthese aus den Elementen bedarf des stöchiometrischen Verhältnisses von  $\text{Na} : \text{B} : \text{C} = 6 : 5 : 1$ . Die Reaktion erfolgt im vorborierten Tantaltiegel bzw. im Eisentiegel mit einem Bornitridinnentiegel. Die Reaktionsparameter für  $\text{NaB}_5\text{C}$  sind  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  bei einer Dauer von zwei Stunden, bzw.  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  bei einer Reaktionszeit von 16 Stunden für  $\text{KB}_5\text{C}$ . Die überschüssigen Anteile des Alkalimetalls werden bei einem Unterdruck von  $10^{-2}\text{ mbar}$  bei  $400\text{ }^\circ\text{C}$  abdestilliert. Die Produkte werden in Form von schwarzen, geringfügig feuchtigkeits- und luftempfindlichen, kristallinen Pulvern erhalten.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der eben beschriebene Syntheseweg für Natriumcarbaborid gewählt, wobei es notwendig war, eine gewisse Optimierung vorzunehmen, um reproduzierbare Ergebnisse zu erzielen [115, 121]. Dazu wurden als Ausgangsmaterialien elementares Natrium (frisch destilliert), amorphes Bor (99,9 %, Chempur) und Graphit-Pulver (99,9995 %, Merck) verwendet. Amorphes Bor eignet sich bei Synthesetemperaturen von ca.  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  deutlich besser als kristallines Bor, da es aufgrund seiner Beschaffenheit merklich

reaktiver ist. Die Probenpräparation fand ausschließlich im Handschuhkasten statt, um die Oxidation von Natrium zu verhindern. Die Einwaagen bzw. die eingesetzten Mengen sind tabelliert (Tabelle 19).

**Tabelle 19:** Einwaagen und Mengenerhältnisse für die Synthese von  $\text{NaB}_5\text{C}$ .

Verwendete Substanzen	Molare Masse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	Verhältnisse	Stoffmenge / mmol	Einwaage / g
Na	22,99	6,0	11,1006	0,2552
B	10,81	5,0	9,2507	0,1000
C	12,01	1,0	1,8501	0,0222

Natrium, welches in Form kleiner Stücke vorliegt, wurde zu Beginn im Handschuhkasten präpariert. Dazu wurde eine dünne Schicht der äußersten Oberfläche mit einem Messer weg geschnitten, um eventuell oxidierte Bereiche auszuschließen. Die kleinen Natrium-Stücke wurden im Anschluss in einen vorborierten Tantaltiegel gegeben. Für die Reaktion ist ein großer Natrium-Überschuss notwendig, um einen hohen Natrium-Dampfdruck zu erzeugen, welcher für die Bildung von  $\text{NaB}_5\text{C}$  essentiell ist. Das amorphe Bor wird mit dem Graphit-Pulver innig vermischt und ebenfalls in den Tiegel überführt. Nachdem der Tantaltiegel mechanisch verschlossen wurde, wurde er mit Hilfe des Lichtbogens gasdicht zugeschweißt. Der entstehende Natrium-Dampfdruck beansprucht den Tantaltiegel stark. Der Tiegel wurde in eine Quarzglas-Ampulle überführt und diese im evakuierten Zustand verschlossen. Für die Optimierung der Syntheseparameter wurden verschiedene thermische Behandlungen im Widerstandsofen durchgeführt. Dabei wurden Temperaturen zwischen 900 und 1000 °C bei Haltedauern zwischen zwei und 16 Stunden getestet. Außerdem wurde das Abkühlverhalten, d. h. langsame Abkühlraten gegenüber Abschrecken an Luft, im Hinblick auf das gebildete Produkt, untersucht. Als optimale Synthesebedingungen haben sich eine Temperatur von 1000 °C sowie eine Reaktionszeit von acht Stunden erwiesen. Die Proben wurden im Anschluss schnell an Luft abgeschreckt. Zur Aufarbeitung des Produkts wurde der Tantaltiegel geöffnet und das überschüssige Alkalimetall abdestilliert. Um eine vollständige Entfernung zu gewährleisten, ohne das Produkt zu zersetzen, wurde das Reaktionsgemisch drei Stunden bei 350 °C im Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) erhitzt. Das überschüssige Natrium setzt sich als dünner Film an den kalten Stellen des verwendeten Schlenk-Kolbens ab. Das Produkt bleibt als dunkelblau-grünes kristallines Pulver im Kolben zurück.

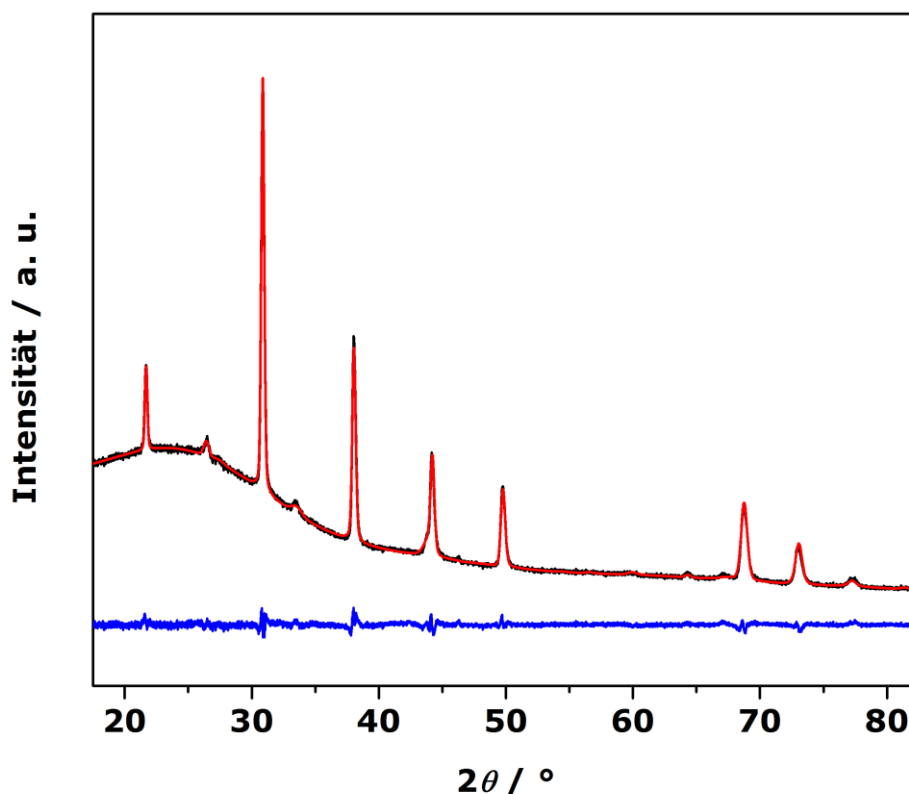
### 5.7.3. Charakterisierung von NaB<sub>5</sub>C

Zur Charakterisierung von Natriumcarbaborid wurden pulverdiffraktometrische Untersuchungen vorgenommen. Dazu wurde aufgrund der Luft- und Feuchtigkeitsempfindlichkeit der Substanz die Messung in einer verschlossenen Kapillare durchgeführt. Mit Hilfe der erhaltenen experimentellen Daten wurde eine Rietveld-Verfeinerung der Struktur vorgenommen und mit Werten aus der Literatur verglichen. Innerhalb der Struktur gibt es nur einen verfeinerbaren Lageparameter,  $z/c$  der Boratom-Position. In nachfolgender Tabelle sind die wichtigsten Parameter der Rietveld-Verfeinerung der Struktur gezeigt, während Abbildung 77 die Anpassung der Daten zeigt.

**Tabelle 20:** Parameter der Rietveld-Verfeinerung von NaB<sub>5</sub>C.

Parameter	NaB <sub>5</sub> C	Literatur [122]
Raumgruppe	$Pm\bar{3}m$ (221)	$Pm\bar{3}m$ (221)
$a / \text{\AA}$	4,0916(1)	4,0925(1)
$z / c(B)$	0,203(4)	0,2034(2)
$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	2,1582(2)	2,158
$R_{\text{exp}}$	1,69	
$R_{\text{wp}}$	2,38	
$R_p$	1,80	
GOF	1,41	

Wie sich deutlich erkennen lässt, stimmen die experimentell gewonnenen Daten sehr gut mit den in der Literatur beschriebenen überein. Das Produkt liegt mit einer Reinheit von ca. 97 % vor. Als Verunreinigungen liegen elementarer Kohlenstoff in Form von Graphit, sowie Tantaldiborid, TaB<sub>2</sub>, vor. Bereits SCHMITT [122] beschrieb, dass die Produkte stets einen sehr geringen Anteil an Graphit und Tantaldiborid enthalten würden. Im Verlauf dieser Arbeit wird gezeigt, dass die Verunreinigungen keinen Einfluss auf die thermoelektrischen Eigenschaften von Natriumcarbaborid haben.



**Abbildung 77:** Rietveld-Verfeinerung von  $\text{NaB}_5\text{C}$ , schwarz: experimentelle Daten, rot: berechnete Kurve, blau: Differenzkurve [120].

Zur Bestätigung der kristallographisch ermittelten Dichte wurde mit Hilfe eines Gas-Pyknometers außerdem die pyknometrische Dichte über das Prinzip der Gasverdrängung bestimmt. Dazu wurde der verdichtete Probenkörper von Natriumcarbaborid in zehn Messzyklen vermessen und die resultierenden Werte für die Dichte gemittelt. In nachfolgender Abbildung sind die Ergebnisse der Dichtemessung dargestellt. Die mittlere Dichte resultiert in einem Wert von ca.  $2,18 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  und ist dabei etwas höher als die kristallographische Dichte von ca.  $2,16 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , wobei die Abweichung unter 1 % liegt. Der leicht erhöhte Wert kann durch die vorliegenden minimalen Verunreinigungen erklärt werden. Vor allem die sehr geringe Menge von Tantaltriborid fällt besonders stark ins Gewicht, da  $\text{TaB}_2$  eine Dichte von  $15,25 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  besitzt und somit den absoluten Wert für Natriumcarbaborid zu größeren Werten verschiebt. Trotz alledem ist die pyknometrisch bestimmte Dichte in sehr guter Übereinstimmung mit der kristallographisch ermittelten Dichte.

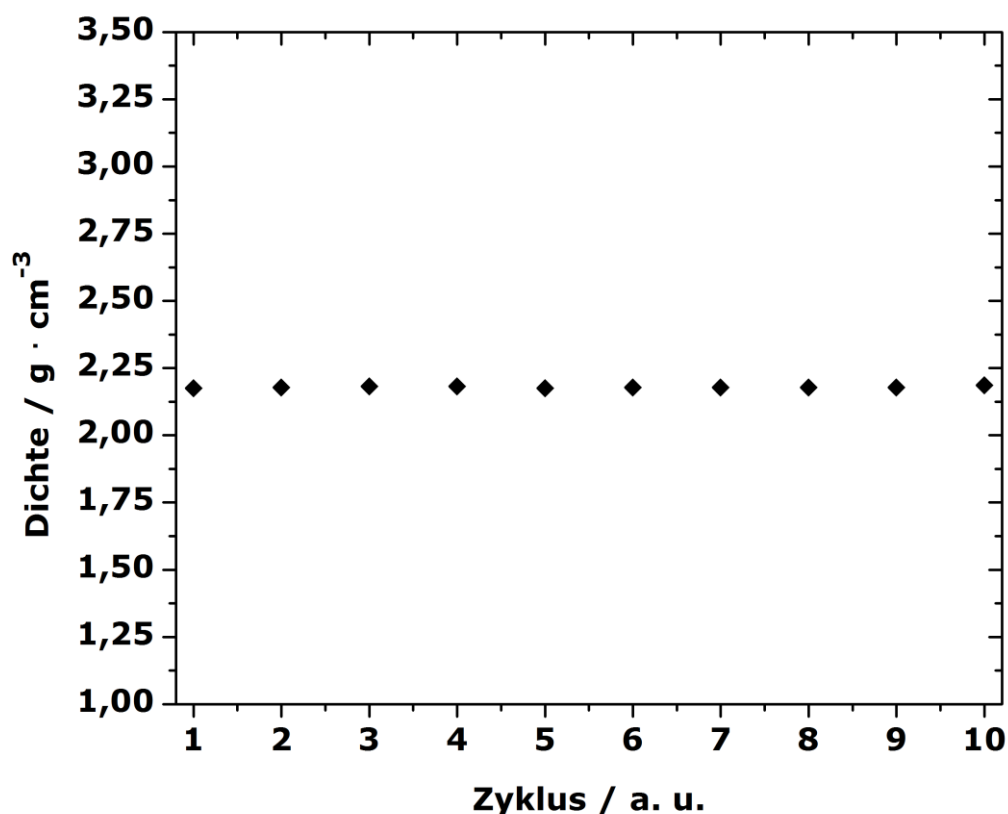


Abbildung 78: Pyknometrisch bestimmte Dichte von  $\text{NaB}_5\text{C}$  über zehn Messzyklen.

#### 5.7.4. Thermoelektrische Charakterisierung von $\text{NaB}_5\text{C}$

Die thermoelektrischen Eigenschaften von Natriumcarbaborid sind nicht literaturbekannt und wurden im Rahmen dieser Arbeit erstmals temperaturabhängig bestimmt. Dazu wurde ein verdichteter Probenkörper mit Hilfe der SPS-Technik hergestellt. Hierfür wurden ca. 250 mg des synthetisierten pulverförmigen Produktes 90 Minuten bei einer Temperatur von 923 K und einem Druck von 100 MPa kompaktiert. Die Parameter für die Verdichtung wurden in mehreren Versuchen bestimmt und optimiert. Vor allem der Einfluss der Temperatur erschwert die Verdichtung von Natriumcarbaborid, da leicht höhere Temperaturen zum Abdampfen von Natrium führen können. Daher konnten die thermoelektrischen Eigenschaften, welche in Abbildung 79 gezeigt sind, nur bis zu einer Temperatur von 873 K bestimmt werden.

Um die thermische und chemische Stabilität von Natriumcarbaborid zu gewährleisten, wurden mehrere Messzyklen mit Aufheiz- und Abkühlvorgängen durchgeführt. Dadurch konnte eine gewisse Zyklen-Stabilität für Natriumcarbaborid nachgewiesen werden. Wie aus Abbildung 79

ersichtlich wird, ist die elektrische Leitfähigkeit von  $\text{NaB}_5\text{C}$  äußerst gering, was wegen des elektronenpräzisen Charakters dieser Substanz bereits erwartet wurde. Außerdem ist zu erkennen, dass die sehr geringen Verunreinigungen von Tantaltriborid und Graphit keinen Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit von Natriumcarbaborid haben, da beiden Substanzen, im Vergleich zu  $\text{NaB}_5\text{C}$ , relativ hohe elektrische Leitfähigkeiten aufweisen. Im mittleren Abschnitt von Abbildung 79 ist zu sehen, dass Natriumcarbaborid positive Seebeck-Koeffizienten aufweist, welche mit steigender Temperatur zunehmen. Dabei werden maximale Werte von ca.  $80 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$  bei einer Temperatur von 873 K realisiert. Somit stellt Natriumcarbaborid das erste bekannte *p*-Typ-Material dar, welches im Hexaborid-Strukturtyp kristallisiert. Alle anderen literaturbekannten Materialien im Hexaborid-Strukturtyp sind *n*-Typ-Materialien bzw. metallische Leiter [81]. In parallel verlaufenden Arbeiten untersuchte die Arbeitsgruppe um MORITO et al. ebenfalls die thermoelektrischen Eigenschaften von Natriumcarbaborid [123]. Dabei stellte sich heraus, dass die Seebeck-Koeffizienten ihrer Proben exakt denselben Verlauf aufweisen, wie die im Rahmen dieser Arbeit experimentell gewonnen Daten. Jedoch sind die elektrischen Leitfähigkeiten verschieden. Die von MORITO et al. beschriebene  $\text{NaB}_5\text{C}$ -Probe weist über den gesamten Temperaturbereich konstante Leitfähigkeiten mit Werten von  $10^4 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  auf. Im Hinblick auf diesen Unterschied muss erwähnt werden, dass die von MORITO vermessene Natriumcarbaborid-Probe auf eine andere Art hergestellt worden ist als die hier beschriebene. Bor und Kohlenstoff wurden im Verhältnis 5 : 1 zusammengegeben und zu einem stäbchenförmigen Probenkörper gepresst. Anschließend wurde dieser Probenkörper einem strömenden Natrium-Dampf ausgesetzt. Die Vermutung liegt sehr nahe, dass die elektrische Leitfähigkeit von Borcarbid herrührt, welches sich im Inneren des Probenkörpers befindet, falls sich Natriumcarbaborid nur oberflächlich gebildet hat. Dies würde die Ergebnisse erklären, da der an der Oberfläche gemessene Seebeck-Koeffizient mit unseren übereinstimmende Werte liefert, während die elektrische Leitfähigkeiten genau die Werte und den Verlauf zeigen, der charakteristisch für Borcarbid ist. Im oberen Abschnitt von Abbildung 79 ist die Temperaturleitfähigkeit von  $\text{NaB}_5\text{C}$  gezeigt, welche ebenfalls temperaturabhängig bestimmt worden ist. Sie fällt mit zunehmender Temperatur ab, was ebenfalls charakteristisch für Substanzen vom Hexaborid-Strukturtyp ist [124]. Der Gütewert von Natriumcarbaborid kann nur abgeschätzt werden und sollte vergleichbar sein mit den vor kurzem von MORI et al. erhaltenen Werten von  $\text{Y}_x\text{Al}_y\text{B}_{14}$  ( $x = 0,56$ ,  $y = 0,57$ ,  $ZT \approx 0,005$  bei 323 K), einer Verbindung welche als

hochtemperaturaktives thermoelektrisches Borid mit einer exzellenten  $p$ - $n$ -Kontrolle beschrieben worden ist [125].

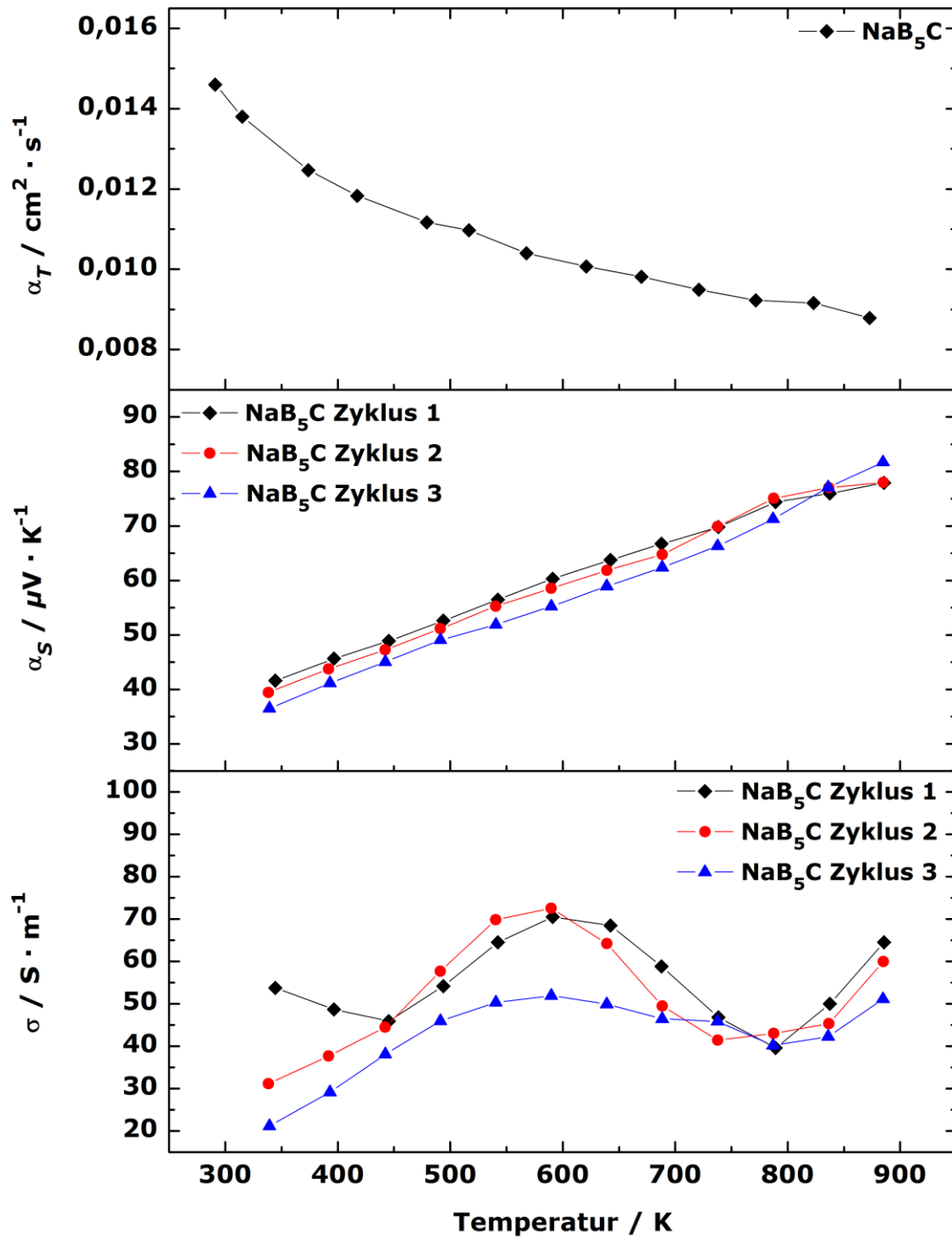


Abbildung 79: Thermoelektrische Eigenschaften von  $\text{NaB}_5\text{C}$ , oben: Temperaturleitfähigkeit, Mitte: Seebeck-Koeffizient, unten: elektrische Leitfähigkeit.



## 5.8. Erdalkalimetallhexaboride $MB_6$ ( $M = \text{Ca, Sr, Ba}$ )

### 5.8.1. Stand der Literatur: Thermoelektrik der Hexaboride

Erdalkalimetallhexaboride sind in der Literatur bereits als sehr interessante Vertreter von Borhaltigen thermoelektrischen Materialien beschrieben worden. Vor allem TAKEDA et al. untersuchten eine Vielzahl von Hexaboriden auf ihre thermoelektrische Eigenschaften [81, 126-128]. Abbildung 80 zeigt bereits publizierte elektrische Leitfähigkeiten und Seebeck-Koeffizienten für ausgewählte Hexaboride. Es lässt sich erkennen, dass beispielsweise Cerhexaborid und Samariumhexaborid die Eigenschaften eines metallischen Leiters aufweisen, da sie zum einen sehr hohe elektrische Leitfähigkeiten besitzen, die mit steigender Temperatur sinken, und zum anderen Seebeck-Koeffizienten zeigen, die über den gesamten Temperaturbereich Werte um die  $0 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$  annehmen. Ytterbiumhexaborid hingegen zeigt halbleitende Eigenschaften und zählt zudem zu den  $n$ -Typ-Materialien. In dieser graphischen Übersicht sind aber auch Vertreter der Erdalkalimetallhexaboride zu finden, nämlich Calcium- und Strontiumhexaborid. Diese zeigen ebenso wie Cer- und Samariumhexaborid sinkende elektrische Leitfähigkeiten mit zunehmender Temperatur, jedoch besitzen  $\text{CaB}_6$  und  $\text{SrB}_6$  deutlich geringere Leitfähigkeitswerte. Beide Erdalkalimetallhexaboride sind  $n$ -leitende Materialien mit hohen negativen Seebeck-Koeffizienten. So hat beispielsweise Calciumhexaborid Seebeck-Koeffizienten, die bei einem Wert von etwa  $-170 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$  für 323 K beginnen und ihr Maximum bei 1073 K mit Werten um die  $-275 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$  erreichen. Interessant zu beobachten ist, dass weder Calcium- noch Strontiumhexaborid ein Maximum bei einer bestimmten Temperatur im Hinblick auf den Seebeck-Koeffizienten durchlaufen. Die beschriebenen Hexaboride wurden durch borothermale Reduktion der entsprechenden Metalloxide (1473 K, 24 Stunden) im Vakuum synthetisiert.

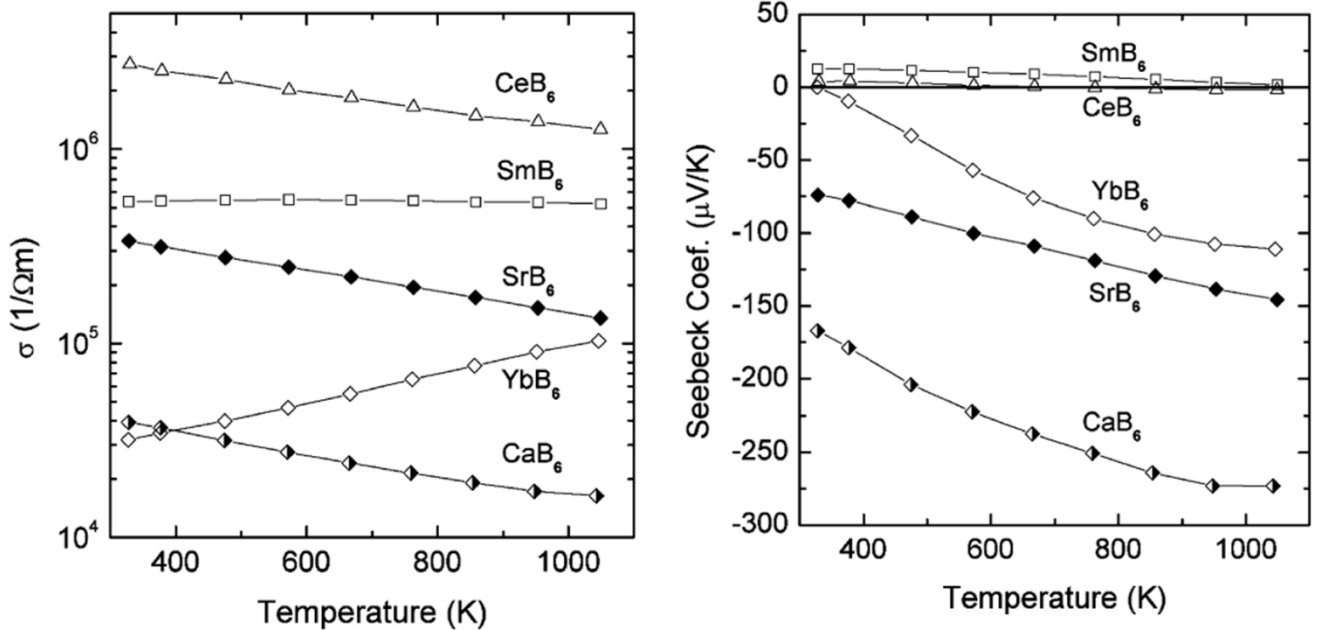


Abbildung 80: Thermoelektrische Eigenschaften einiger ausgewählter Hexaboride [81].

Da die Erdalkalimetallhexaboride als sehr vielversprechend erscheinen, was ihre thermoelektrische Leistung betrifft, wurde die Mischkristallreihe  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{B}_6$  mit  $x = 0,25, 0,5$  und  $0,75$  von TAKEDA et al. untersucht [126]. Es stellte sich heraus, dass Mischkristalle aus  $\text{CaB}_6$  und  $\text{SrB}_6$  deutlich bessere thermoelektrische Eigenschaften aufweisen als die binären Erdalkalimetallhexaboride. Vor allem durch die Reduzierung der thermischen Leitfähigkeit konnten Leistungssteigerungen erzielt werden. In den nachfolgenden Abbildungen sind die Seebeck-Koeffizienten, die elektrische und thermische Leitfähigkeit, sowie der thermoelektrische Gütewert  $ZT$  für die beschriebenen Hexaboride gezeigt. So konnte für die Zusammensetzung  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{B}_6$  mit  $x = 0,5$  ein Gütewert von über 0,3 bei einer Temperatur von 1073 K realisiert werden.

Auch in der Arbeitsgruppe ALBERT wurden bereits Mischkristallreihen der Erdalkalimetallhexaboride untersucht [7, 31]. Diese vorangegangenen Untersuchungen wurden im Rahmen dieser Arbeit erneut aufgegriffen und fortgesetzt. Durch die neue Verdichtungsmethode des Spark Plasma Sinterings ist man nun in der Lage, einen besseren Zugang zu hochverdichteten Probenkörpern der Hexaboride zu erlangen. Da diese sich bei ihrer mechanischen Verarbeitung wie keramische Systeme verhalten, müssen sehr hohe Temperaturen, sowohl bei der Synthese, als auch bei der Verdichtung, aufgebracht werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden erstmals die gesamten Mischkristallreihen der Erdalkalimetallhexaboride von Calcium, Strontium und Barium synthetisiert und vollständig thermoelektrisch charakterisiert.

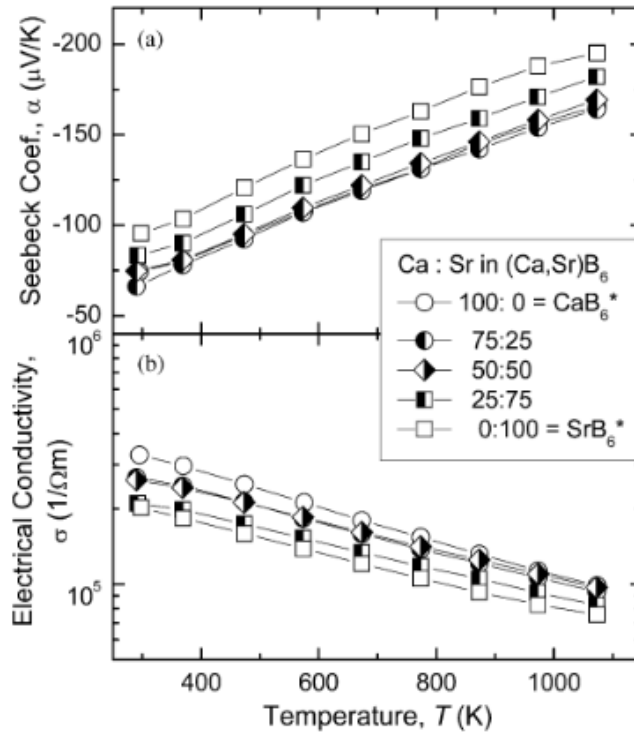


Abbildung 81: Elektrische Leitfähigkeiten und Seebeck-Koeffizienten für die Mischkristallreihe  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{B}_6$  [126].

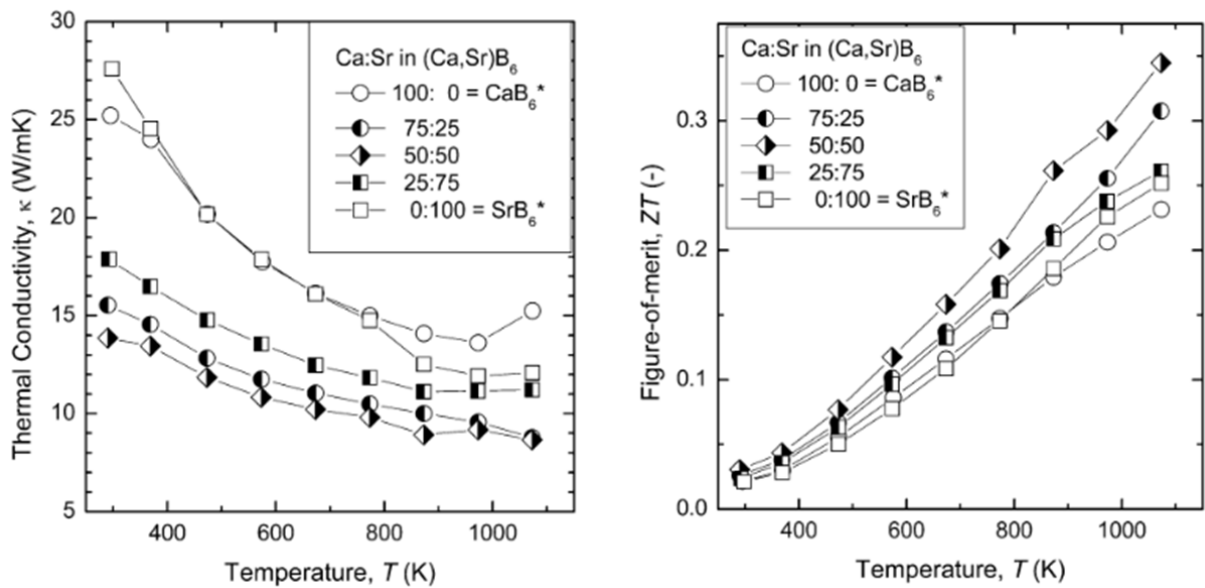


Abbildung 82: Wärmeleitfähigkeiten und thermoelektrische Gütewerte für die Mischkristallreihe  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{B}_6$  [126].

### 5.8.2. Hochtemperatur-Synthese der Erdalkalimetallhexaboride

Die Synthese der Erdalkalimetallhexaboride wurde im Hochfrequenz-Induktionsofen durchgeführt [124]. Um hochreine Produkte zu gewährleisten, wurden alle Präparationsschritte unter Schutzgas-Atmosphäre durchgeführt. Die Synthese der binären und

ternären Hexaboride erfolgte aus den Elementen Calcium (99,9 %, Smart Elements), Strontium (99,5 %, AlfaAesar, re-destilliert), Barium (99,3 %, Chempur, re-destilliert) und Bor (99,9 %, Chempur, Partikelgröße: 1  $\mu\text{m}$ ). Dazu wurden die Erdalkalimetalle zusammen mit dem amorphen Bor im Handschuhkasten abgewogen und innig miteinander vermisch. Es wurde ein Verhältnis zwischen Erdalkalimetall und Bor von ca. 1 : 6 gewählt, um die gewünschte Zusammensetzung von  $(M^1)_x(M^2)_{1-x}\text{B}_6$  zu gewährleisten (mit  $M^1$  und  $M^2 = \text{Ca, Sr oder Ba}$  und  $x = 0, 0,25, 0,5, 0,75$  oder 1). Die Einwaagen und Mengenverhältnisse für die binären und ternären Erdalkalimetallhexaboride sind nachfolgender Tabelle zu entnehmen. Bei der Einwaage wurde ein geringer Überschuss von 5 bis 10 % an Erdalkalimetall gewählt, um ein Vorliegen von freiem amorphen Bor nach Beendigung der Reaktion zu verhindern. Der Überschuss an Erdalkalimetall liefert den Vorteil, dass dieses nach der Reaktion rückstandslos entfernt werden kann. Alle Ansätze wurden so gewählt, dass ca. 300 mg des Zielproduktes erhalten wurden.

**Tabelle 21:** Einwaagen und Mengenverhältnisse für die Synthese ausgewählter Hexaboride.

Zielprodukt	Molare Masse Zielprodukt / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	Element	Molare Masse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	Stoffmenge / mmol	Einwaage / g
<b>CaB<sub>6</sub></b>	104,94	Ca	40,08	2,86	0,1146
		B	10,81	17,15	0,1854
<b>SrB<sub>6</sub></b>	152,48	Sr	87,62	1,97	0,1724
		B	10,81	11,80	0,1276
<b>BaB<sub>6</sub></b>	202,19	Ba	137,33	1,48	0,2038
		B	10,81	8,90	0,0962
<b>Ca<sub>0,25</sub>Sr<sub>0,75</sub>B<sub>6</sub></b>	140,60	Ca	40,08	0,54	0,0214
		Sr	87,62	1,60	0,1402
		B	10,81	12,80	0,1384
<b>Ca<sub>0,5</sub>Sr<sub>0,5</sub>B<sub>6</sub></b>	128,71	Ca	40,08	1,17	0,0467
		Sr	87,62	1,17	0,1021
		B	10,81	13,98	0,1512
<b>Ca<sub>0,75</sub>Sr<sub>0,25</sub>B<sub>6</sub></b>	116,83	Ca	40,08	1,93	0,0772
		Sr	87,62	0,64	0,0562
		B	10,81	15,41	0,1665
<b>Ca<sub>0,25</sub>Ba<sub>0,75</sub>B<sub>6</sub></b>	177,88	Ca	40,08	0,42	0,0169
		Ba	137,33	1,26	0,1737
		B	10,81	10,12	0,1094
<b>Ca<sub>0,5</sub>Ba<sub>0,5</sub>B<sub>6</sub></b>	153,57	Ca	40,08	0,98	0,0391
		Ba	137,33	0,98	0,1341
		B	10,81	11,72	0,1267
<b>Ca<sub>0,75</sub>Ba<sub>0,25</sub>B<sub>6</sub></b>	129,25	Ca	40,08	1,74	0,0698

<b>Sr<sub>0,25</sub>Ba<sub>0,75</sub>B<sub>6</sub></b>	189,76	Ba	137,33	0,58	0,0797
		B	10,81	13,93	0,1505
		Sr	87,62	0,40	0,0346
<b>Sr<sub>0,5</sub>Ba<sub>0,5</sub>B<sub>6</sub></b>	177,34	Ba	137,33	1,19	0,1628
		B	10,81	9,49	0,1025
		Sr	87,62	0,85	0,0741
<b>Sr<sub>0,75</sub>Ba<sub>0,25</sub>B<sub>6</sub></b>	164,91	Ba	137,33	0,85	0,1162
		B	10,81	10,15	0,1097
		Sr	87,62	1,36	0,1195
		Ba	137,33	0,45	0,0625
		B	10,81	10,92	0,1180

Die Ausgangsstoffe wurden in einen vorborierten Tantaliegel überführt und dieser zuerst mechanisch unter Schutzgasatmosphäre und im Anschluss mit Hilfe des Lichtbogenofens gasdicht verschlossen. Daraufhin wurde der Tiegel in den Hochfrequenz-Induktionsofen eingebaut und bei einem Argon-Unterdruck von 300 mbar thermisch behandelt. Die thermische Behandlung erfolgte in Abhängigkeit von der Zielzusammensetzung des Produktes bei unterschiedlichen Temperaturen. Zuerst wurde bis zur Schmelztemperatur des am höchsten schmelzenden Erdalkalimetalls aufgeheizt und eine Stunde die Temperatur gehalten (Temperaturplateau I). Im Anschluss wurde die Temperatur bis zum Siedepunkt des am höchsten siedenden Erdalkalimetalls erhöht und weitere zwei Stunden gehalten (Temperaturplateau II). Mit diesem Temperaturprogramm wurden die Produkte phasenrein und kristallin gewonnen. Bei dieser Temperaturführung wurde eine homogene Verteilung des Erdalkalimetalls innerhalb des gasdicht verschlossenen Tantaliegels und immer eine vollständige Umsetzung der Reaktionspartner beobachtet. Die gewählten Temperaturen für die jeweiligen Plateaus sind in Tabelle 22 dokumentiert.

**Tabelle 22:** Temperaturplateaus für die Synthese verschiedener binärer und ternärer Erdalkalimetallhexaboride.

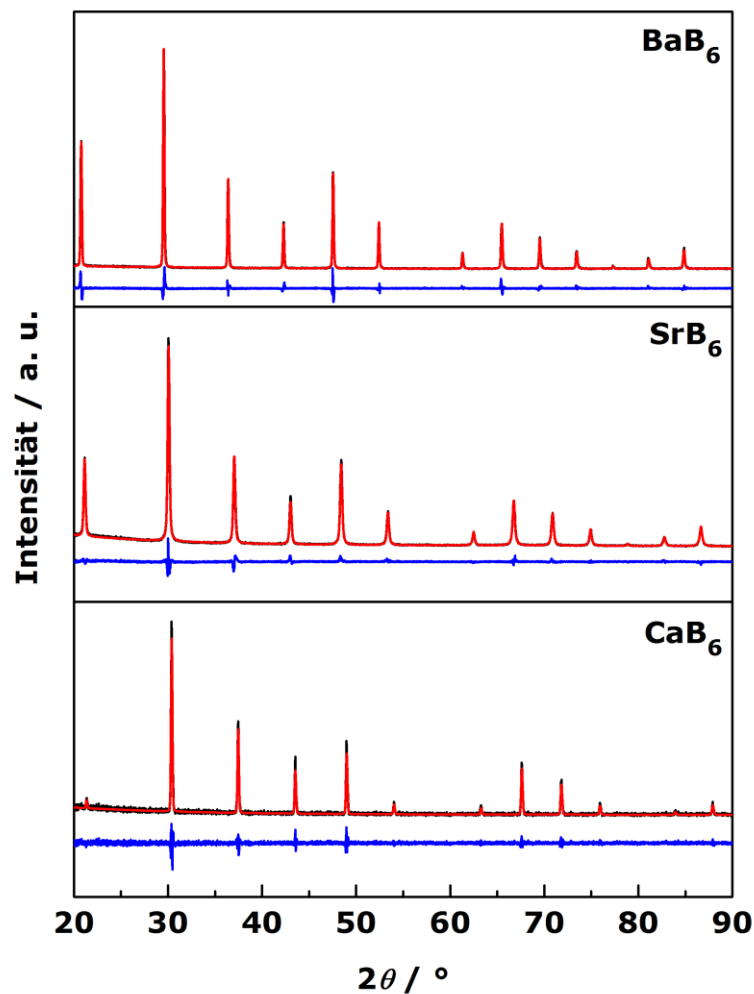
Zielprodukt	Temperaturplateau I	Temperaturplateau II
	1 Stunde / °C	2 Stunden / °C
<b>CaB<sub>6</sub></b>	840	1490
<b>SrB<sub>6</sub></b>	780	1380
<b>BaB<sub>6</sub></b>	730	1630
<b>Ca<sub>0,25</sub>Sr<sub>0,75</sub>B<sub>6</sub></b>	840	1490
<b>Ca<sub>0,5</sub>Sr<sub>0,5</sub>B<sub>6</sub></b>	840	1490
<b>Ca<sub>0,75</sub>Sr<sub>0,25</sub>B<sub>6</sub></b>	840	1490
<b>Ca<sub>0,25</sub>Ba<sub>0,75</sub>B<sub>6</sub></b>	840	1630
<b>Ca<sub>0,5</sub>Ba<sub>0,5</sub>B<sub>6</sub></b>	840	1630
<b>Ca<sub>0,75</sub>Ba<sub>0,25</sub>B<sub>6</sub></b>	840	1630

<b>Sr<sub>0,25</sub>Ba<sub>0,75</sub>B<sub>6</sub></b>	780	1630
<b>Sr<sub>0,5</sub>Ba<sub>0,5</sub>B<sub>6</sub></b>	780	1630
<b>Sr<sub>0,75</sub>Ba<sub>0,25</sub>B<sub>6</sub></b>	780	1630

Nach beendeter Synthese wurden die Tantaltiegel an Luft geöffnet, das erhaltene pulverförmige Volumenmaterial homogenisiert und vorsichtig mit destilliertem Wasser versetzt. Es ist darauf zu achten, dass das überschüssige Erdalkalimetall mit dem zugefügten Wasser heftig reagieren kann. Im Anschluss wurde zur erhaltenen Suspension konzentrierte Salzsäure hinzugefügt, das Zielprodukt abfiltriert und dreimal mit destilliertem Wasser gewaschen. Die pulverförmigen Produkte wurden über Nacht im Vakuum ( $10^{-3}$  mbar) getrocknet.

### 5.8.3. Charakterisierung der binären und ternären Erdalkalimetallhexaboride

Alle synthetisierten binären und ternären Erdalkalimetallhexaboride wurden mit Hilfe röntgenpulverdiffraktometrischer Untersuchungen charakterisiert. Auf Grundlage des bekannten Strukturmodells wurden für alle Proben Rietveld-Verfeinerungen durchgeführt, um die Gitterparameter zu bestimmen und somit die vollständige Mischbarkeit der ternären Erdalkalimetallhexaboride zu beweisen. Die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen der pulverdiffraktometrischen Daten für die drei binären Verbindungen sind in Abbildung 83 und Tabelle 23 gezeigt.



**Abbildung 83:** Rietveld-Anpassungen für die binären Erdalkalimetallhexaboride  $\text{CaB}_6$  (unten),  $\text{SrB}_6$  (Mitte) und  $\text{BaB}_6$  (oben), schwarz: experimentelle Daten, rot: berechnete Kurve, blau: Differenzkurve [116].

Bereits in vorangegangenen Arbeiten wurden die Erdalkalimetallhexaboride näher untersucht [7, 31], jedoch nie im Hinblick auf die vollständige Mischkristallreihenbildung der Systeme Calcium/Strontium, Calcium/Barium und Strontium/Barium, sowie deren thermoelektrische Eigenschaften. Abbildung 83 zeigt, dass die synthetisierten Hexaboride  $\text{CaB}_6$ ,  $\text{SrB}_6$  und  $\text{BaB}_6$  phasenrein und kristallin vorliegen. Es lässt sich sehr gut erkennen, dass keine nennenswerten amorphen Anteile vorliegen. Die verfeinerten Gitterparameter der ternären Hexaboride sind ebenfalls in Tabelle 23 aufgeführt. Die für die binären Hexaboride erhaltenen Werte stimmen sehr gut mit den in der Literatur beschriebenen Daten überein [116, 118] und die der ternären belegen die lückenlose Mischkristallbildung. Neben den Gitterparametern wurden für alle Hexaboride die Positionsparameter  $z/c$  für die Bor-Atome verfeinert. Alle Ergebnisse der

Verfeinerungen (Gitterparameter, Positionsparameter, Gütewerte) sind in Tabelle 23 für sämtliche Hexaboride gezeigt. Die für die Positionsparameter erhaltenen Werte liegen im Rahmen der erwarteten und in der Literatur beschriebenen Werte. In separaten Verfeinerungszyklen wurden außerdem die isotropen Auslenkungsparameter verfeinert. Diese ergaben physikalisch sinnvolle Werte und sind in Tabelle 24 für alle untersuchten Phasen zusammengefasst. Die erhaltenen Gütewerte liegen in einem akzeptablen Bereich und sind sehr gut miteinander vergleichbar.

**Tabelle 23:** Daten der Strukturverfeinerungen für die Erdalkalimetallhexaboride der Zusammensetzung  $(M^1)_x(M^2)_{1-x}B_6$  ( $M^1/M^2 = Ca, Sr, Ba$ ).

$(M^1)_x(M^2)_{1-x}B_6$	$a/\text{pm}$	$z/c$	$R_p$	$R_{wp}$	$R_{exp}$	$GOF$
<b>CaB<sub>6</sub></b>	415,37(5)	0,201(1)	7,77	11,13	8,60	1,43
<b>SrB<sub>6</sub></b>	420,05(3)	0,193(5)	5,90	7,29	5,87	1,24
<b>BaB<sub>6</sub></b>	427,22(2)	0,201(9)	9,39	12,04	9,13	1,28
<b>Ca<sub>0,25</sub>Sr<sub>0,75</sub>B<sub>6</sub></b>	418,57(3)	0,196(5)	6,11	9,73	7,58	1,59
<b>Ca<sub>0,5</sub>Sr<sub>0,5</sub>B<sub>6</sub></b>	417,73(5)	0,197(6)	9,77	9,48	7,18	0,97
<b>Ca<sub>0,75</sub>Sr<sub>0,25</sub>B<sub>6</sub></b>	416,89(3)	0,199(4)	6,52	8,58	6,43	1,32
<b>Ca<sub>0,25</sub>Ba<sub>0,75</sub>B<sub>6</sub></b>	424,70(2)	0,199(9)	6,88	7,02	5,36	1,02
<b>Ca<sub>0,5</sub>Ba<sub>0,5</sub>B<sub>6</sub></b>	421,30(4)	0,202(1)	6,76	6,59	4,99	0,98
<b>Ca<sub>0,75</sub>Ba<sub>0,25</sub>B<sub>6</sub></b>	418,07(4)	0,201(9)	6,76	8,58	5,90	1,27
<b>Sr<sub>0,25</sub>Ba<sub>0,75</sub>B<sub>6</sub></b>	425,56(6)	0,205(2)	8,92	15,26	11,75	1,71
<b>Sr<sub>0,5</sub>Ba<sub>0,5</sub>B<sub>6</sub></b>	423,81(5)	0,202(7)	8,13	10,03	7,92	1,23
<b>Sr<sub>0,75</sub>Ba<sub>0,25</sub>B<sub>6</sub></b>	422,05(3)	0,195(6)	7,55	9,87	7,69	1,31

**Tabelle 24:** Isotrop verfeinerte Auslenkungsparameter  $B_{iso}$  für die Erdalkalimetallhexaboride der Zusammensetzung  $(M^1)_x(M^2)_{1-x}B_6$  ( $M^1/M^2 = Ca, Sr, Ba$ ).

$(M^1)_x(M^2)_{1-x}B_6$	Element	$B_{iso}$
<b>CaB<sub>6</sub></b>	Ca	1,02(1)
	B	0,82(2)
<b>SrB<sub>6</sub></b>	Sr	0,72(1)
	B	0,96(1)
<b>BaB<sub>6</sub></b>	Ba	1,06(1)
	B	0,72(2)
<b>Ca<sub>0,25</sub>Sr<sub>0,75</sub>B<sub>6</sub></b>	Ca	1,03(1)
	Sr	0,86(1)
	B	1,05(1)
<b>Ca<sub>0,5</sub>Sr<sub>0,5</sub>B<sub>6</sub></b>	Ca	1,04(7)
	Sr	0,65(1)
	B	1,32(1)

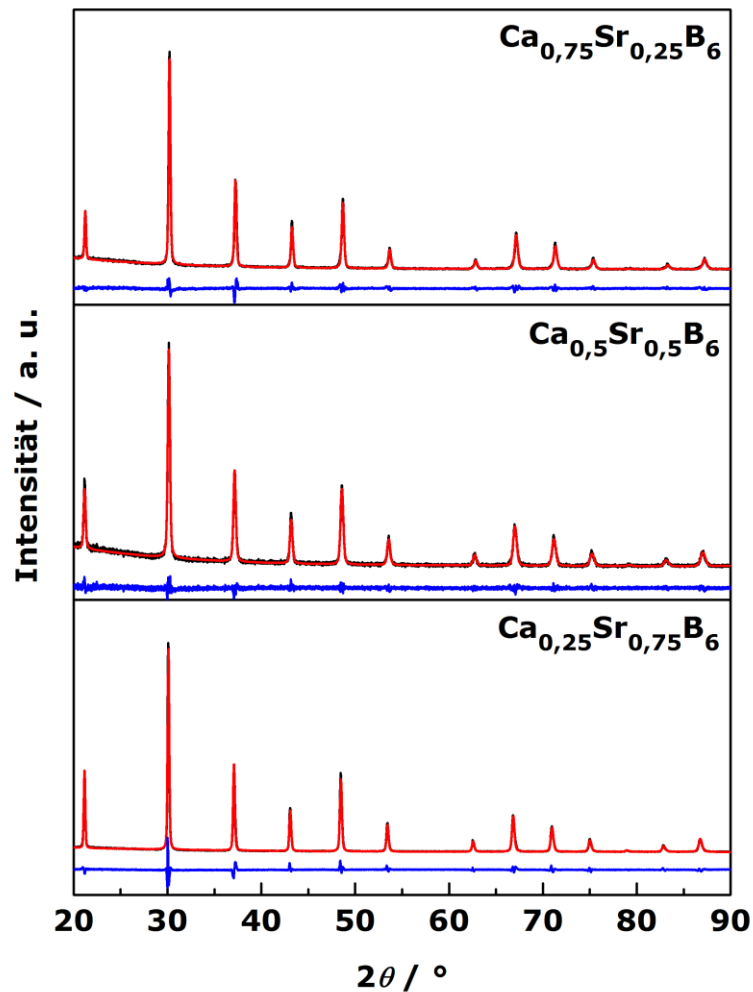


---

<b>Ca<sub>0,75</sub>Sr<sub>0,25</sub>B<sub>6</sub></b>	Ca	1,03(1)
	Sr	0,50(1)
	B	1,21(1)
<b>Ca<sub>0,25</sub>Ba<sub>0,75</sub>B<sub>6</sub></b>	Ca	1,10(3)
	Ba	0,84(1)
	B	0,99(2)
<b>Ca<sub>0,5</sub>Ba<sub>0,5</sub>B<sub>6</sub></b>	Ca	1,02(2)
	Ba	0,80(1)
	B	0,84(2)
<b>Ca<sub>0,75</sub>Ba<sub>0,25</sub>B<sub>6</sub></b>	Ca	1,02(2)
	Ba	0,80(2)
	B	0,94(2)
<b>Sr<sub>0,25</sub>Ba<sub>0,75</sub>B<sub>6</sub></b>	Sr	1,00(2)
	Ba	1,06(1)
	B	0,81(2)
<b>Sr<sub>0,5</sub>Ba<sub>0,5</sub>B<sub>6</sub></b>	Sr	0,99(4)
	Ba	1,04(3)
	B	0,92(2)
<b>Sr<sub>0,75</sub>Ba<sub>0,25</sub>B<sub>6</sub></b>	Sr	1,00(2)
	Ba	0,98(1)
	B	1,06(1)

---

Zur Untersuchung der Mischkristallreihe Calcium/Strontium wurden ausgehend von den beiden binären Hexaboriden, Calcium- und Strontiumhexaborid, die Zusammensetzungen  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{B}_6$  mit  $x = 0,25, 0,5$  und  $0,75$  synthetisiert. Die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen dieser Substanzen sind in Abbildung 84 und den Tabellen 23 und 24 gezeigt.



**Abbildung 84:** Rietveld-Anpassungen der ternären Erdalkalimetallhexaboride  $\text{Ca}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{B}_6$  (unten),  $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{B}_6$  (Mitte) und  $\text{Ca}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{B}_6$  (oben), schwarz: experimentelle Daten, rot: berechnete Kurve, blau: Differenzkurve [116].

Die Gitterparameter  $a$  der  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{B}_6$ -Phasen sind in einer Graphik gegen  $x$  aufgetragen (Abbildung 85). Außerdem wurden über die bei der Einwaage gewählten Erdalkalimetall-Verhältnisse, sowie die Gitterparameter der reinen, binären Hexaboride die theoretischen Gitterparameter für die Mischkristalle bestimmt. Es ist sehr gut zu erkennen, dass die theoretische Einwaage für die Mischkristall-Zusammensetzungen sehr gut mit den verfeinerten Gitterparametern übereinstimmen. Der Verlauf der Werte folgt dem VEGARD'schen Verhalten, d. h. die Gitterparameter zeigen lineare Abhängigkeit von der Zusammensetzung.

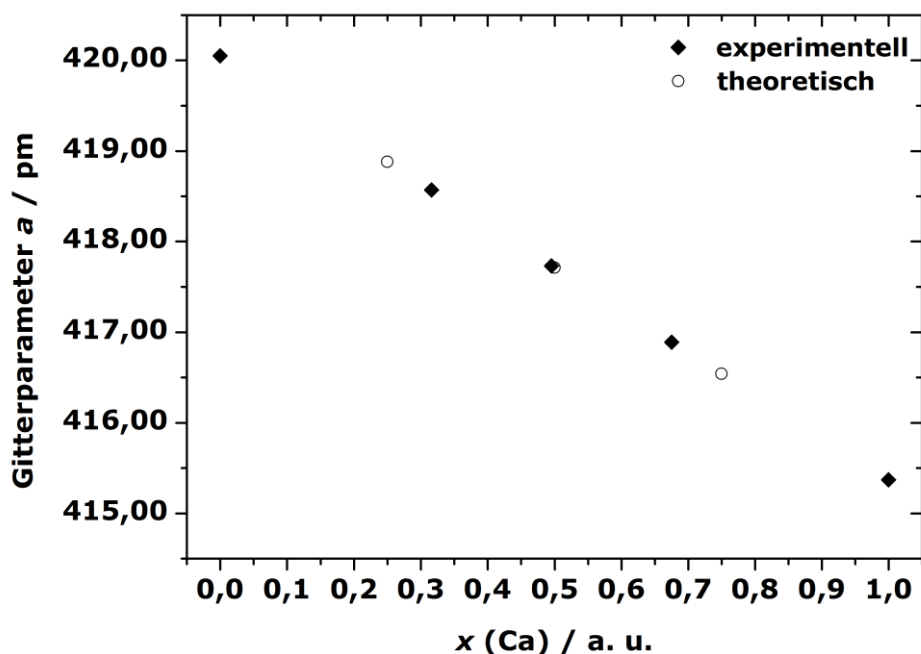
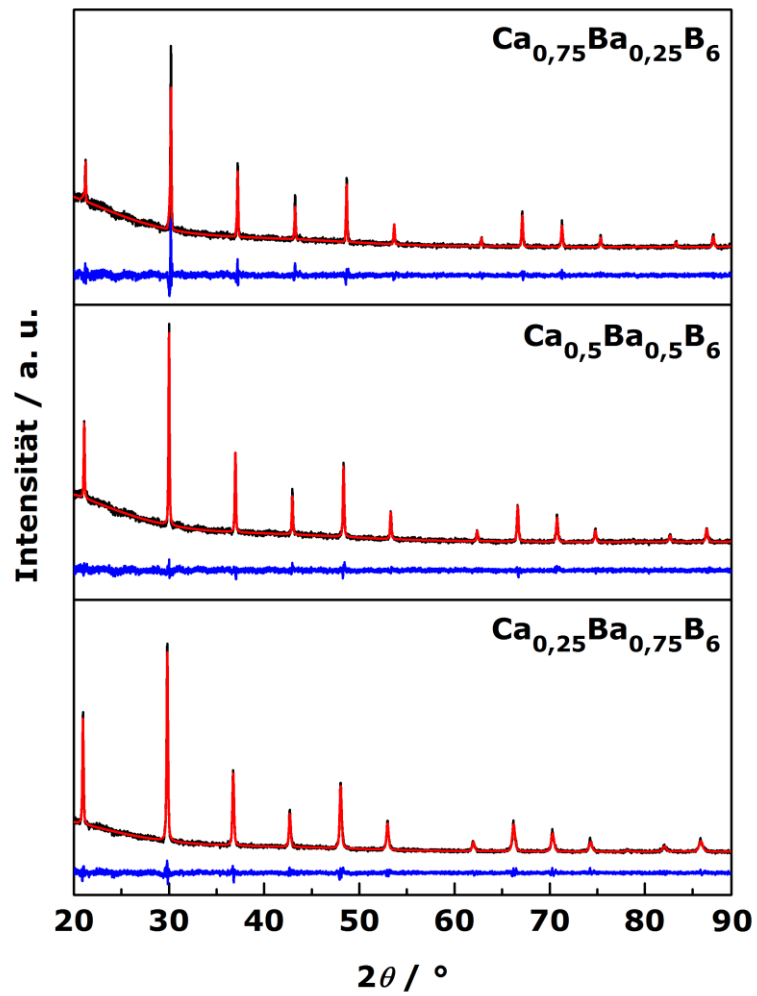


Abbildung 85: Auftragung der Gitterparameter  $a$  gegen den Calcium-Gehalt der Mischkristall  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{B}_6$ .

Analog zur Mischkristallreihe Calcium/Strontium wurde die Mischkristallreihe Calcium/Barium untersucht. Auch hier wurden die Zusammensetzungen von  $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{B}_6$  mit  $x = 0,25$ ,  $0,5$  und  $0,75$  untersucht. Die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen der drei synthetisierten Substanzen sind in Abbildung 86 und den Tabellen 23 und 24 gezeigt.

Auch für diese Mischkristalle wurden der Gitterparameter  $a$  gegen  $x$  aufgetragen (Abbildung 87) und die experimentellen und theoretischen Zusammensetzungen miteinander verglichen. Es wurden wiederum Proben erhalten, die in sehr guter Übereinstimmung mit den erwarteten Ergebnissen stehen.



**Abbildung 86:** Rietveld-Anpassungen der ternären Erdalkalimetallhexaboride  $\text{Ca}_{0.25}\text{Ba}_{0.75}\text{B}_6$  (unten),  $\text{Ca}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{B}_6$  (Mitte) und  $\text{Ca}_{0.75}\text{Ba}_{0.25}\text{B}_6$  (oben), schwarz: experimentelle Daten, rot: berechnete Kurve, blau: Differenzkurve [116].

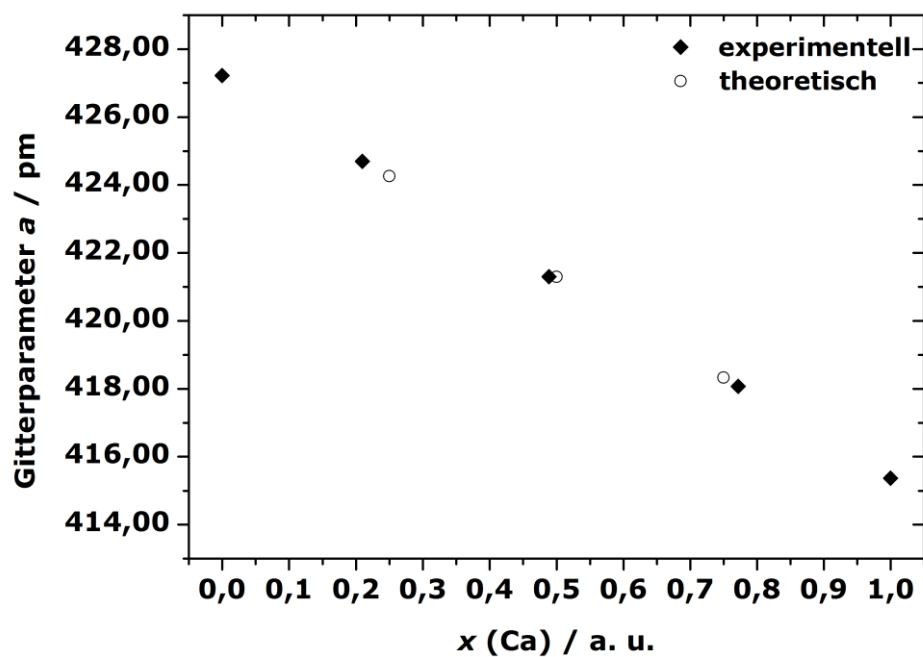
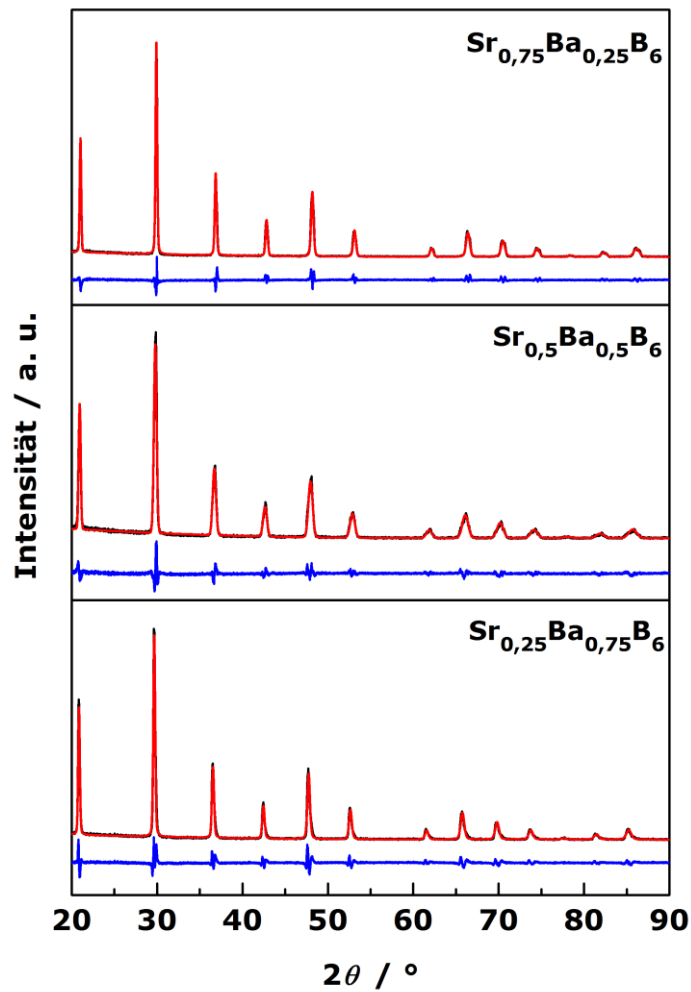


Abbildung 87: Auftragung der Gitterparameter  $a$  gegen den Calcium-Gehalt der Mischkristalle  $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{B}_6$ .

Als letztes wurden die Mischkristalle des Systems Strontium/Barium untersucht. Auch innerhalb dieser Reihe wurden die Zusammensetzungen von  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{B}_6$  mit  $x = 0,25, 0,5$  und  $0,75$  synthetisiert. Die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen für alle drei Mischkristalle sind in Abbildung 88 und den Tabellen 23 und 24 gezeigt.



**Abbildung 88:** Rietveld-Anpassungen der ternären Erdalkalimetallhexaboride  $\text{Sr}_{0,25}\text{Ba}_{0,75}\text{B}_6$  (unten),  $\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{B}_6$  (Mitte) und  $\text{Sr}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{B}_6$  (oben), schwarz: experimentelle Daten, rot: berechnete Kurve, blau: Differenzkurve [116].

Es wurde auch in diesem Fall der Gitterparameter  $a$  gegen  $x$  aufgetragen und eine fast perfekte Übereinstimmung zwischen der Zusammensetzung des Einwaage-Verhältnisses gegenüber den experimentellen Verhältnissen beobachtet (Abbildung 89).

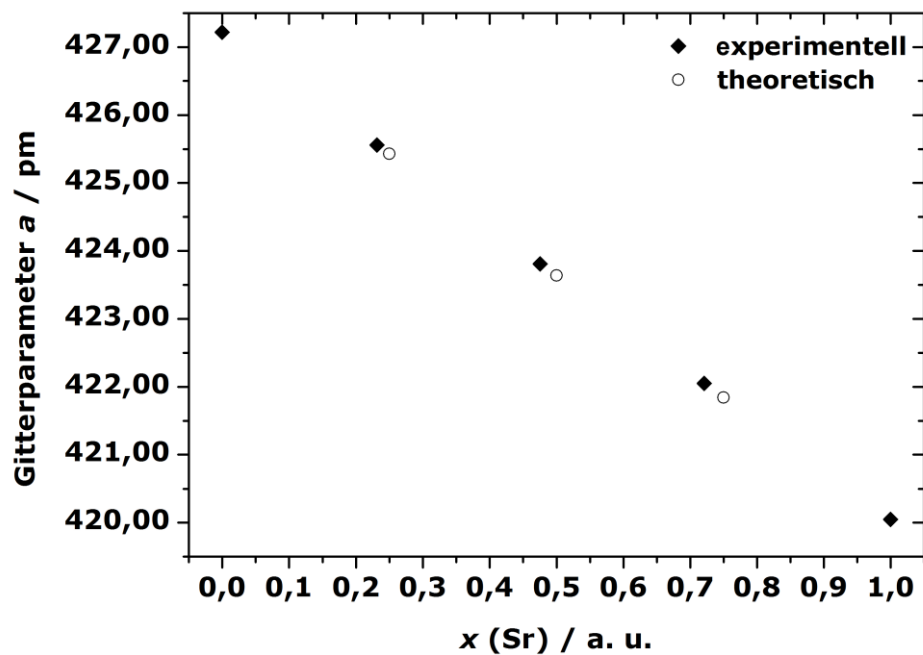
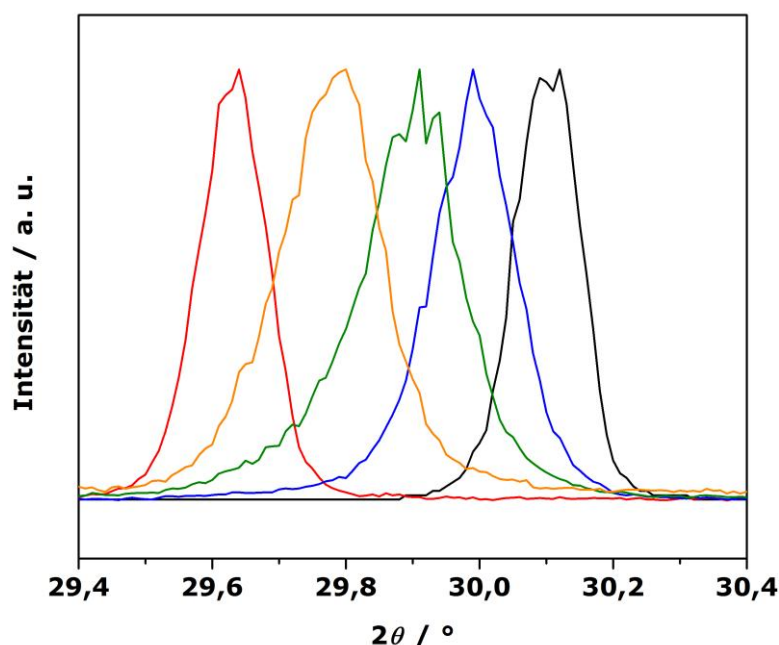


Abbildung 89: Auftragung der Gitterparameter  $a$  gegen den Strontium-Gehalt der Mischkristalle  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{B}_6$ .

Die Bildung der lückenlosen Mischkristallreihe lässt sich auch durch die Darstellung eines ausgewählten Reflexes (111) visualisieren (Abbildung 90). Es ist deutlich erkennbar, dass sich die Lage des Reflexes mit zunehmendem Strontium-Gehalt zu höheren  $2\theta$ -Werten verschiebt. Zur besseren Veranschaulichung wurden die Intensitäten aller betrachteten Reflexe auf denselben Wert normiert.



**Abbildung 90:** Verschiebung der Lage des (111)-Reflexes für die Mischkristallreihe  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{B}_6$ , rot:  $x = 0$ , orange:  $x = 0,25$ , grün:  $x = 0,5$ , blau:  $x = 0,75$  und schwarz:  $x = 1$ .

#### 5.8.4. Bestimmung der thermoelektrischen Eigenschaften

Alle synthetisierten binären und ternären Erdalkalimetallhexaboride wurden thermoelektrisch charakterisiert. Dazu wurden die Seebeck-Koeffizienten und die spezifischen elektrischen Widerstände simultan und temperaturabhängig bis 1073 K gemessen. In separaten Messvorgängen wurde an denselben Proben die Temperaturleitfähigkeit, sowie die spezifische Wärme mit Hilfe der Laserflash-Methode ermittelt. Als Referenz-Material wurde Pyroceram gewählt, welches Temperaturleitfähigkeitswerte liefert, die in derselben Größenordnung liegen, wie die der Hexaboride, weil Pyroceram ebenfalls ein keramisches Material ist. Aus diesen Werten konnte die Wärmeleitfähigkeit berechnet werden. Für sämtliche Messungen werden hochverdichtete Probenkörper benötigt. Diese wurden über SPS hergestellt und resultierten in Verdichtungen von über 95 % (bezogen auf die theoretische Dichte). Alle Proben wurden, abhängig von der jeweiligen Zusammensetzung, mehr als eine Stunde mit einem Druck von 100 MPa (entspricht einer Kraft von 7,8 kN) bei Temperaturen zwischen 1673 und 2173 K verdichtet.



### 5.8.5. Bestimmung der Seebeck-Koeffizienten und elektrischen Leitfähigkeiten

Abbildung 91 zeigt die Messungen der Seebeck-Koeffizienten von allen in dieser Arbeit untersuchten Erdalkalimetallhexaboriden bis zu einer Temperatur von 1073 K. Es lässt sich bestätigen, dass es sich bei den Hexaboriden um *n*-Typ-Leiter handelt, wie es bereits in der Literatur beschrieben worden ist [81, 126-128]. Tabelle 25 zeigt den Vergleich mit Seebeck-Koeffizienten, die im Jahr 2006 von TAKEDA et al. beschrieben worden sind [126]. Er macht deutlich, dass bis auf CaB<sub>6</sub> alle Proben, die im Rahmen dieser Arbeit vermessen worden sind, bei einer Temperatur von 1073 K höhere Absolutwerte für den Seebeck-Koeffizienten aufweisen. Der Unterschied kann durch unterschiedliche Synthese- und Verdichtungsmethoden verursacht worden sein. Die von TAKEDA et al. beschriebenen Proben wurden über borothermale Reduktion der jeweiligen Metalloxide bei einer Temperatur von 1743 K im Vakuum erhalten. Im Anschluss wurden die Hexaboride mit einem Druck von 50 MPa bei Temperaturen zwischen 2073 und 2273 K mit Hilfe der *PECS*-Methode („*Pulse Electric Current Sintering*“) 20 Minuten verdichtet. Nicht nur der Unterschied in der Synthesemethode, sondern auch unterschiedliche Verdichtungswege haben Einfluss auf die thermoelektrischen Eigenschaften der betrachteten Hexaboride. Da im Rahmen dieser Arbeit, verglichen mit [126], doppelt so hohe Drücke verwendet wurden, konnten vor allem im Hinblick auf die elektrischen Leitfähigkeiten enorme Verbesserungen erzielt werden (Abbildung 92). Beispielsweise liegen die elektrischen Leitfähigkeiten von Calciumhexaborid, welches bei 100 MPa verdichtet wurde, um eine Größenordnung höher als die von Calciumhexaborid, welches bei 50 MPa kompaktiert wurde [126]. Auch im System Calcium/Barium konnten sehr hohe elektrische Leitfähigkeiten erreicht werden. Eine Ursache ist vermutlich der gewählte Druck bei der Verdichtung der Proben. Zum anderen könnten aber auch Defekte innerhalb der Struktur, welche im Rahmen dieser Arbeit nicht untersucht wurden, Grund für die beobachteten Leitfähigkeiten sein.

**Tabelle 25:** Seebeck-Koeffizienten von ausgewählten Erdalkalimetallhexaboriden der Zusammensetzung  $(M^1)_x(M^2)_{1-x}B_6$  ( $M^1/M^2 = Ca, Sr, Ba$ ) im Vergleich mit Literatur-Werten (1073 K) [126].

$(M^1)_x(M^2)_{1-x}B_6$	Seebeck-Koeffizienten / $\mu V \cdot K^{-1}$ [126]	Seebeck-Koeffizienten / $\mu V \cdot K^{-1}$
<b>CaB<sub>6</sub></b>	-275	-150
<b>SrB<sub>6</sub></b>	-150	-245
<b>BaB<sub>6</sub></b>	-75	-205
<b>Ca<sub>0,25</sub>Sr<sub>0,75</sub>B<sub>6</sub></b>	-180	-220
<b>Ca<sub>0,5</sub>Sr<sub>0,5</sub>B<sub>6</sub></b>	-165	-225
<b>Ca<sub>0,75</sub>Sr<sub>0,25</sub>B<sub>6</sub></b>	-160	-190

Werden die Leitfähigkeiten mit den dazugehörigen Seebeck-Koeffizienten verglichen, lässt sich erkennen, dass für Systeme, die sehr hohe elektrische Leitfähigkeiten aufweisen, niedrigere Seebeck-Koeffizienten erhalten werden, weil die beiden Größen über die Ladungsträgerkonzentration miteinander gekoppelt sind. Wichtig zu erwähnen ist, dass die Seebeck-Koeffizienten kein Maximum durchlaufen, sondern über den gesamten Temperaturbereich konstant steigen (die einzige Ausnahme bildet  $Ca_{0,75}Sr_{0,25}B_6$ ). Alle binären und ternären Erdalkalimetallhexaboride weisen halbmimetallisches Verhalten auf, da die elektrischen Leitfähigkeiten mit zunehmender Temperatur sinken. Über die gewählte Synthese-Route können Kohlenstoff-Verunreinigungen, welche die elektrische Leitfähigkeit stark beeinflussen würden, ausgeschlossen werden. Hochreine Elemente wurden als Ausgangsmaterialien verwendet. Der Eintrag von Kohlenstoff auf die Probenoberfläche über den Verdichtungsprozess kann nicht ausgeschlossen werden, jedoch wurden bei Untersuchungen der Oberflächen (Röntgenbeugung) der verdichteten Proben keine Kohlenstoff-Reste gefunden (wie beispielsweise oberflächlich gebildetes Borcarbid etc.).

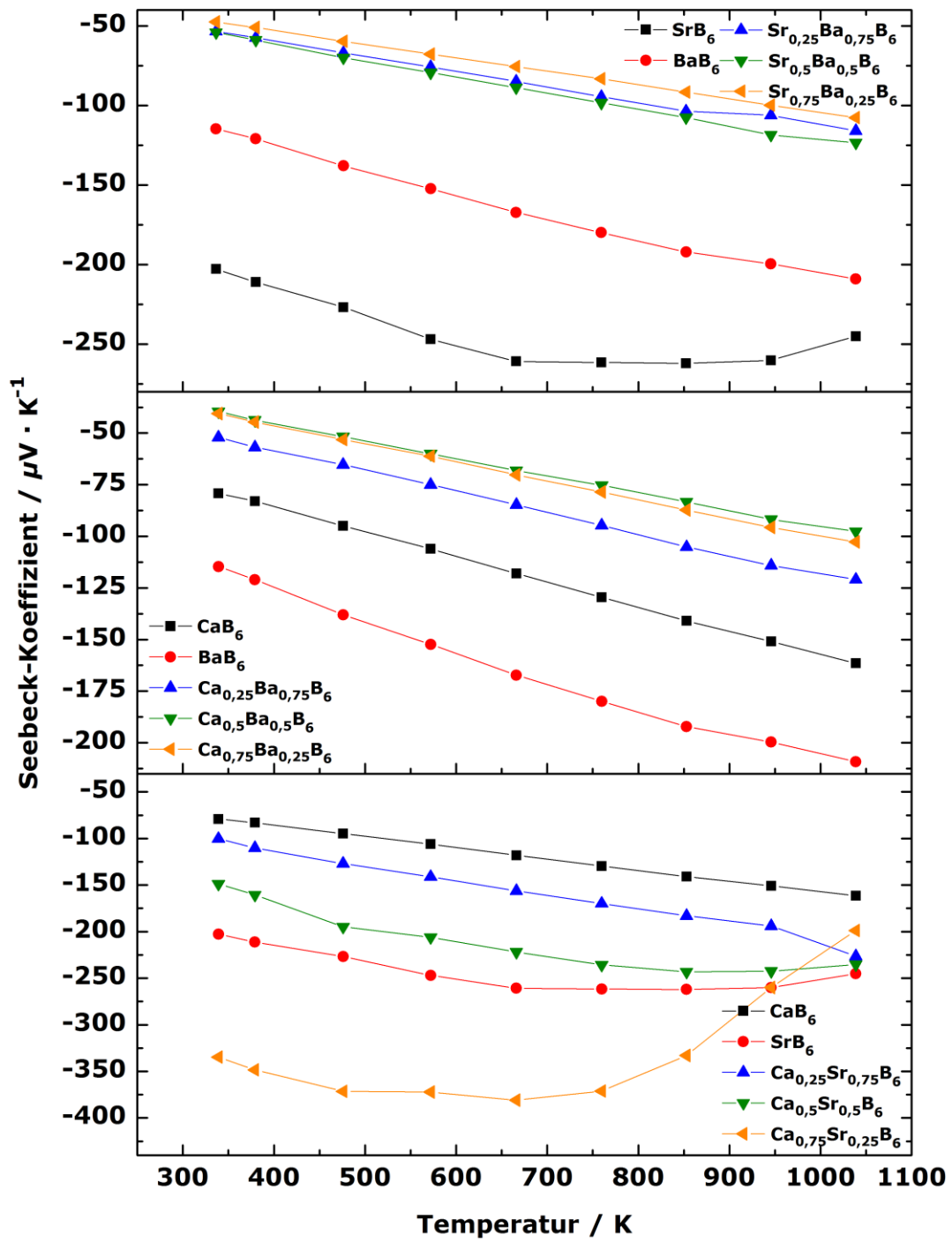


Abbildung 91: Messung der Seebeck-Koeffizienten von binären und ternären Erdalkalimetallhexaboriden: unten: System  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{B}_6$ , Mitte:  $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{B}_6$  und oben:  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{B}_6$ .

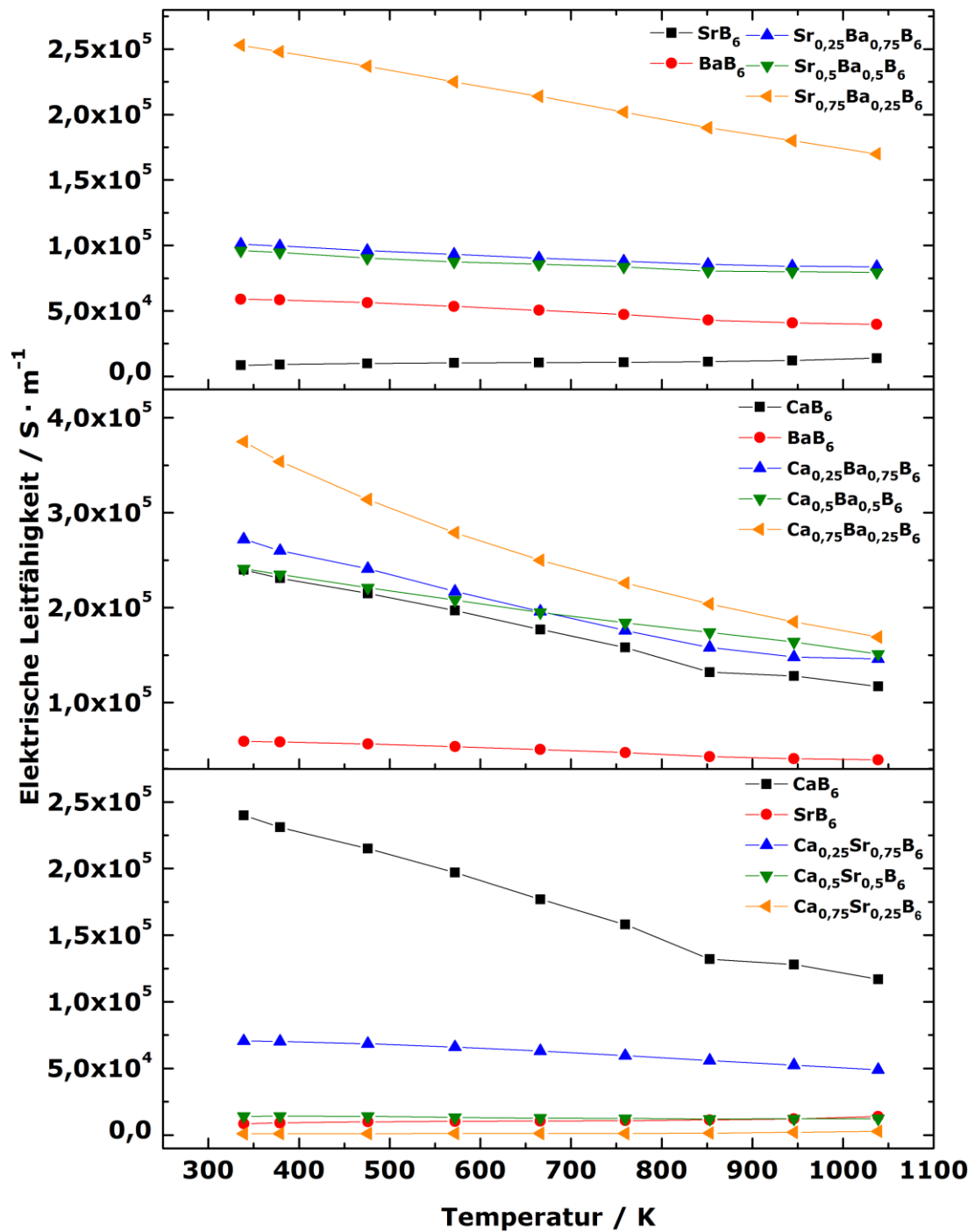


Abbildung 92: Messung der elektrischen Leitfähigkeiten von binären und ternären Erdalkalimetallhexaboriden:  
 unten: System  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{B}_6$ , Mitte:  $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{B}_6$  und oben:  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{B}_6$ .

### 5.8.6. Jonker-Darstellung

In Abbildung 93 ist eine Jonker-Darstellung gezeigt, in der alle in dieser Arbeit untersuchten binären und ternären Erdalkalimetallhexaboride zusammengefasst wurden. Dabei wird der Seebeck-Koeffizient gegen den natürlichen Logarithmus der elektrischen Leitfähigkeit aufgetragen. Es wird also die Abhängigkeit zwischen dem Seebeck-Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeit, welche simultan bestimmt werden, für eine bestimmte Temperatur, in diesem Fall 323 K, gezeigt. Das Jonker-Verfahren wurde ursprünglich für halbleitende Keramiken entwickelt. Mit ihm lassen sich zusätzliche Eigenschaften einer Substanzklasse, beispielsweise die elektrische Mobilität der Ladungsträger, abschätzen und miteinander vergleichen. Binäre Erdalkalimetallhexaboride ( $x = 0$  und  $1$ ) werden mit den jeweiligen Mischkristallen verglichen, um die elektrische „Degeneration“ besser abschätzen zu können. Man stellt sich eine imaginäre Linie zwischen den binären Erdalkalimetallhexaboriden vor. Die Werte der Mischkristalle der jeweiligen Reihe liegen im Idealfall entlang dieser Geraden und können als nicht-abweichende (ideale) Substanzen beschrieben werden. Anhand von Abbildung 93 lässt sich erkennen, dass die meisten ternären Erdalkalimetallhexaboride unterhalb der Geraden liegen, im so genannten „degenerierten“ Bereich. Die einzige Ausnahme bildet  $\text{Ca}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{B}_6$ , welches sich oberhalb der imaginären Linie befindet, was bislang nicht verstanden ist. Die Jonker-Darstellung deutet somit an, dass alle Hexaboride ähnliche grundlegende Transport-Eigenschaften aufweisen sollten. Diese Beobachtung ist plausibel, da alle Hexaboride dieselbe Kristallstruktur aufweisen. Alle Hexaboride scheinen ähnliche Streumechanismen für die Elektronen aufzuweisen. Kleine Anteile von Defekten oder Leerstellen innerhalb der Strukturen könnten diese Mechanismen beeinflussen und die geringen Unterschiede zwischen den untersuchten Substanzen erklären. Die stärksten Abweichungen, die für das System Calcium/Barium beobachtet werden, können auf die großen Unterschiede in den Metallatomradien von Calcium und Barium zurückgeführt werden, was erhöhte Gitterspannungen verursachen könnte. Jonker-Darstellungen ersetzen keine Messungen der Ladungsträgerkonzentration, aber sie sind ein nützliches Hilfsmittel um Mischkristallreihen mit den binären Randverbindungen zu vergleichen. Messungen der Ladungsträgerkonzentrationen sind unumgänglich, um die Transport-Eigenschaften aufzuklären.

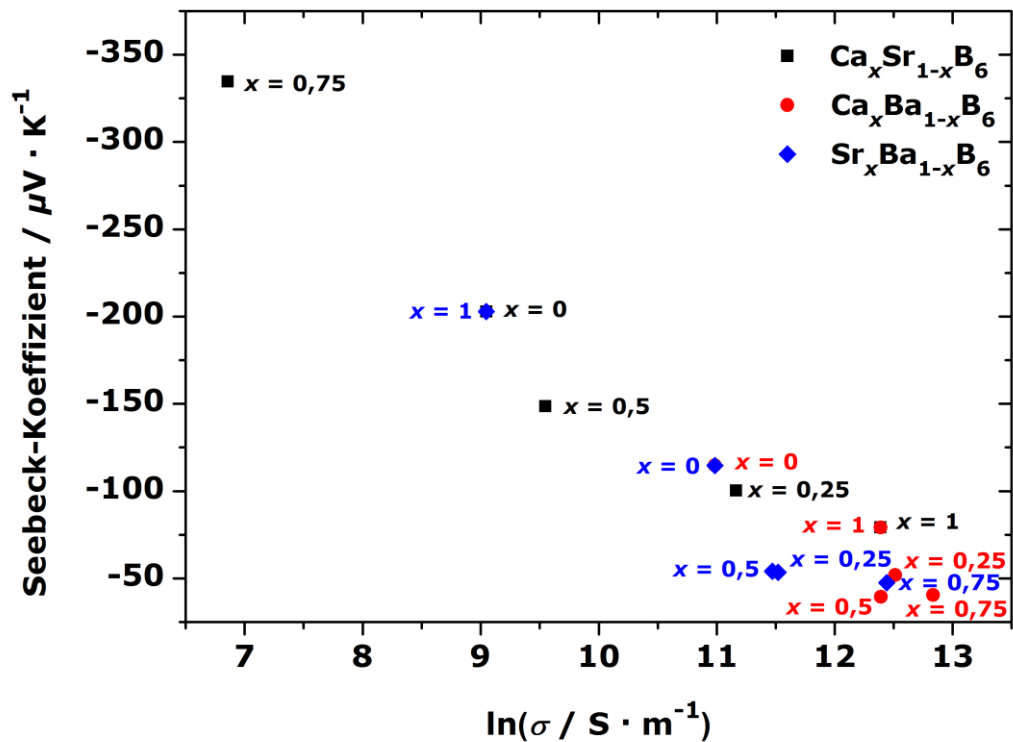


Abbildung 93: Jonker-Darstellung für alle Erdalkalimetallhexaborid-Mischkristalle.

### 5.8.7. Messung der Temperaturleitfähigkeit

Mit Hilfe der Laserflash-Methode konnten die Temperaturleitfähigkeiten aller in dieser Arbeit untersuchten Hexaboride direkt und temperaturabhängig bestimmt werden. Abbildung 94 zeigt die Messungen der Temperaturleitfähigkeiten bis zu einer Temperatur von 1073 K. Wie sich aus Abbildung 94 erkennen lässt, zeigen bei hohen Temperaturen alle untersuchten Hexaboride ähnliche Werte für die Temperaturleitfähigkeiten. Die Daten weisen dieselbe Größenordnung auf und sinken mit zunehmender Temperatur. Dieses Verhalten war durchaus erwartet, da alle Hexaboride in der gleichen kubischen Struktur vorliegen und ähnliche Streumechanismen aufweisen sollten. Da in der vorliegenden Literatur keine Werte für die Temperaturleitfähigkeit angegeben wurden, sollen im Kapitel 5.8.9 die Wärmeleitfähigkeiten der Hexaboride mit Werten aus der Literatur verglichen werden.

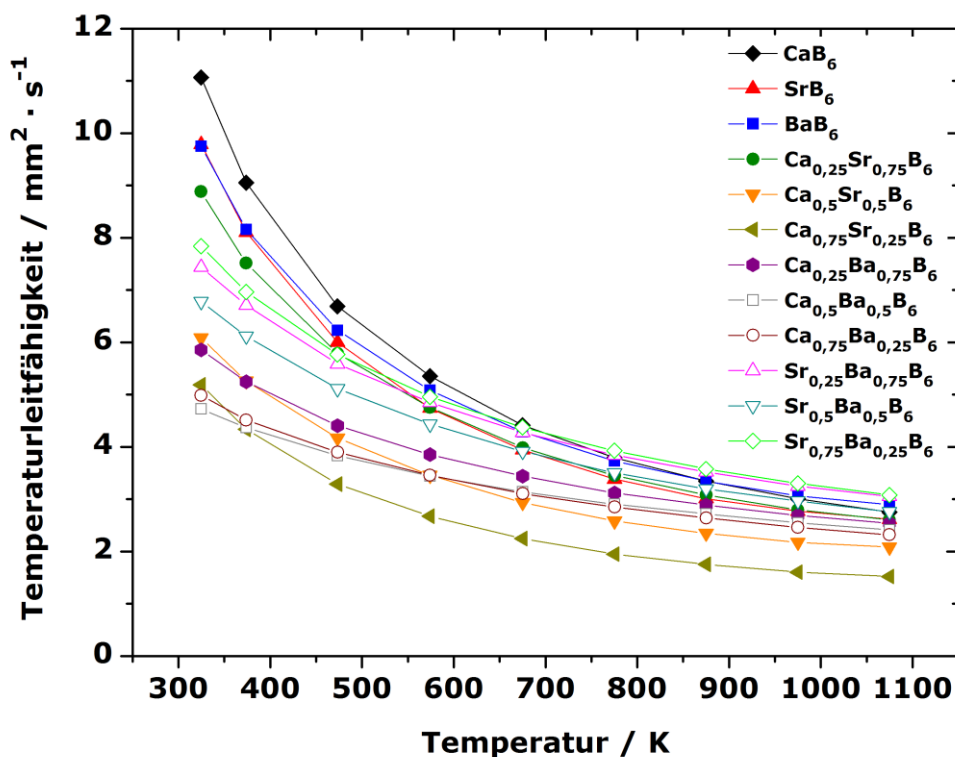


Abbildung 94: Temperaturleitfähigkeiten der Erdalkalimetallhexaboride.

#### 5.8.8. Bestimmung der spezifischen Wärme

Abbildung 95 zeigt, dass die spezifischen Wärmen der Erdalkalimetallhexaboride in einem ähnlichen Bereich liegen und physikalisch sinnvolle Werte ergeben. Einzig Calciumhexaborid zeigt erstaunlich hohe Werte, besonders bei niedrigen Temperaturen. Dieses Phänomen wird der sehr hohen Kristallinität von Calciumhexaborid zugeschrieben. Es ist jedoch kritisch zu erwähnen, dass die Werte für die spezifische Wärme gegen eine Referenz bestimmt worden sind. Je besser die Wärmekapazität der Referenz den Werten der unbekannten Substanzen ähnelt, desto besser sind auch die experimentell bestimmten Werte für die zu untersuchenden Hexaboride. Daher wurden in einem unabhängigen Experiment die Wärmekapazitäten der reinen, binären Hexaboride  $\text{CaB}_6$ ,  $\text{SrB}_6$  und  $\text{BaB}_6$  mit Hilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie bestimmt und mit den Werten der Laserflash-Methode verglichen. Abbildung 96 zeigt die erhaltenen experimentellen Daten. Es ist eindeutig zu erkennen, dass die Laserflash-Methode die Werte für die spezifische Wärme stets überschätzt. Da die Wärmeleitfähigkeit aus der Temperaturleitfähigkeit, der Dichte sowie der spezifischen Wärme

ermittelt wird, werden stets zu hohe Wärmeleitfähigkeiten berechnet. Dies wirkt sich auch auf den thermoelektrischen Gütewert aus. Es ist sehr erfreulich, dass die Werte für die Wärmekapazität stets überschätzt werden, da somit die in dieser Arbeit erhaltenen Werte unterschätzte Ergebnisse sind, die Materialien also tatsächlich noch bessere thermoelektrische Gütewerte aufweisen müssten, als hier ermittelt.

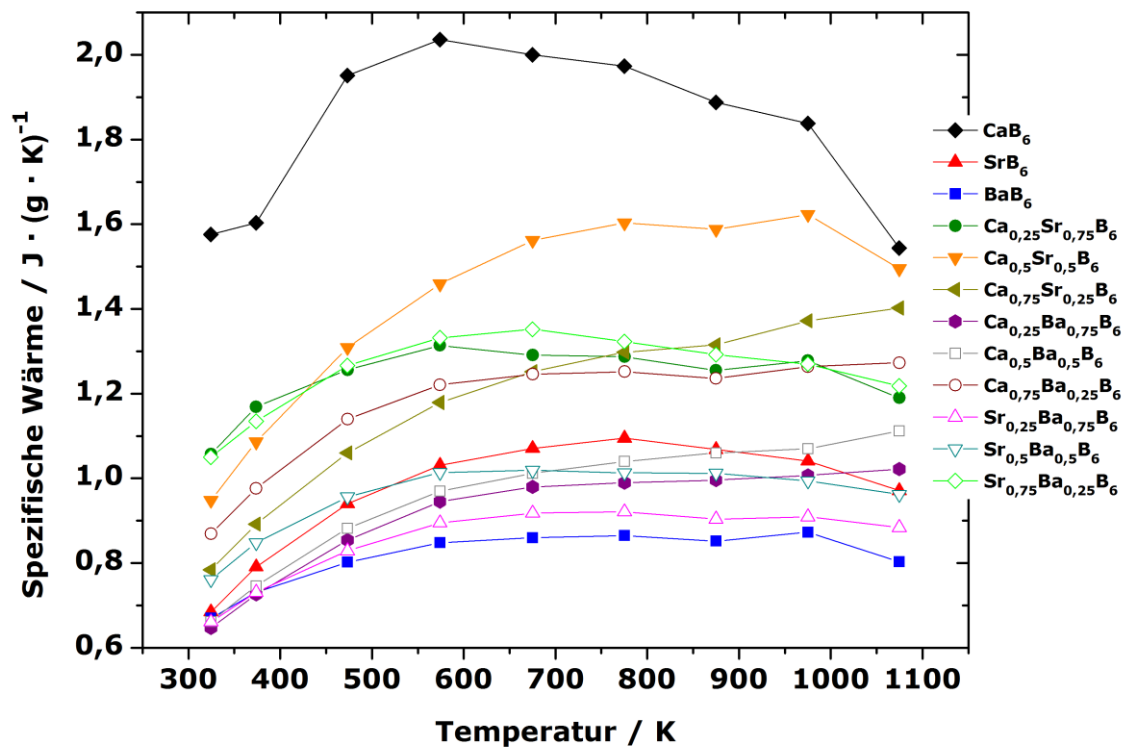


Abbildung 95: Spezifische Wärmen der Erdalkalimetallhexaboride.



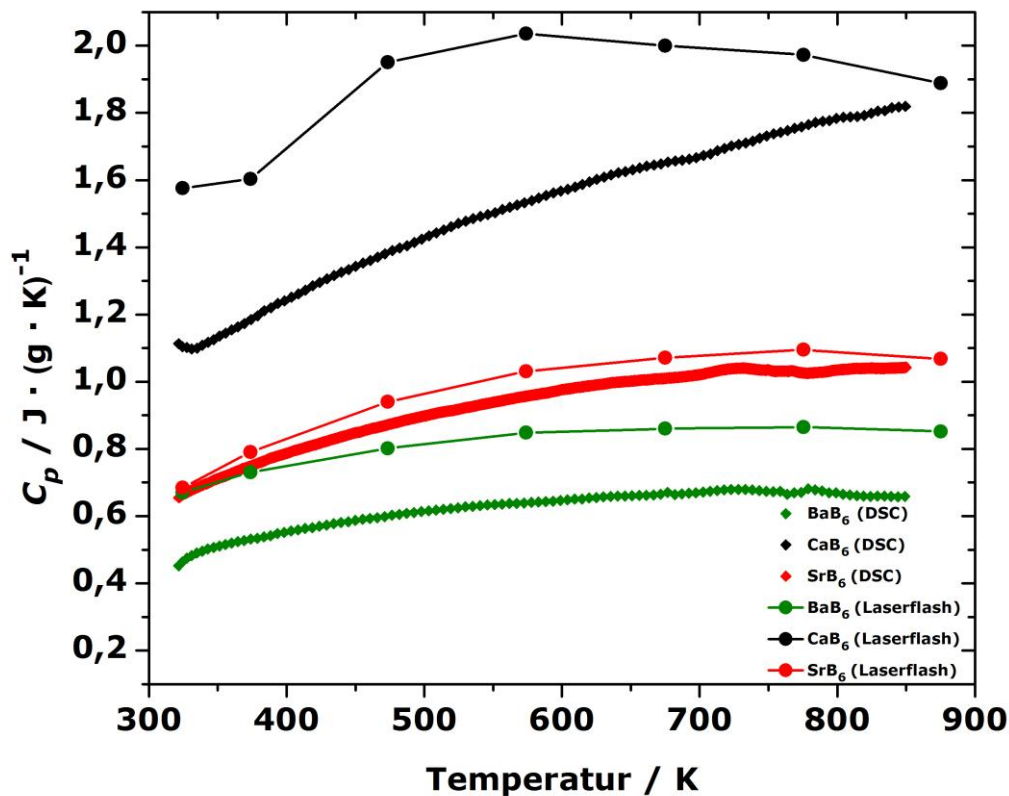


Abbildung 96: Spezifische Wärmen für alle binären Erdalkalimetallhexaboride und Vergleich mit der Laserflash-Methode.

### 5.8.9. Berechnung der Wärmeleitfähigkeit

Mit Hilfe der experimentell ermittelten Werte für die Temperaturleitfähigkeit und die spezifische Wärme werden die thermischen Leitfähigkeiten der Erdalkalimetallhexaboride berechnet. Diese sind in Abbildung 97 gezeigt.

Es lässt sich sehr gut erkennen, dass die Wärmeleitfähigkeiten mit zunehmender Temperatur sinken. Dieser Verlauf ist sehr zufriedenstellend, da für gute thermoelektrische Materialien eine niedrige thermische Leitfähigkeit vorausgesetzt wird. Tabelle 26 zeigt einen Vergleich der thermischen Leitfähigkeiten bei 1073 K mit Daten aus der Literatur. Alle Wärmeleitfähigkeiten, die im Rahmen dieser Arbeit bestimmt wurden, sind deutlich geringer als die in der Literatur [126] beschriebenen Werte. Allerdings sind die Werte bei niedrigen Temperaturen deutlich höher, als die in der Literatur beschriebenen.

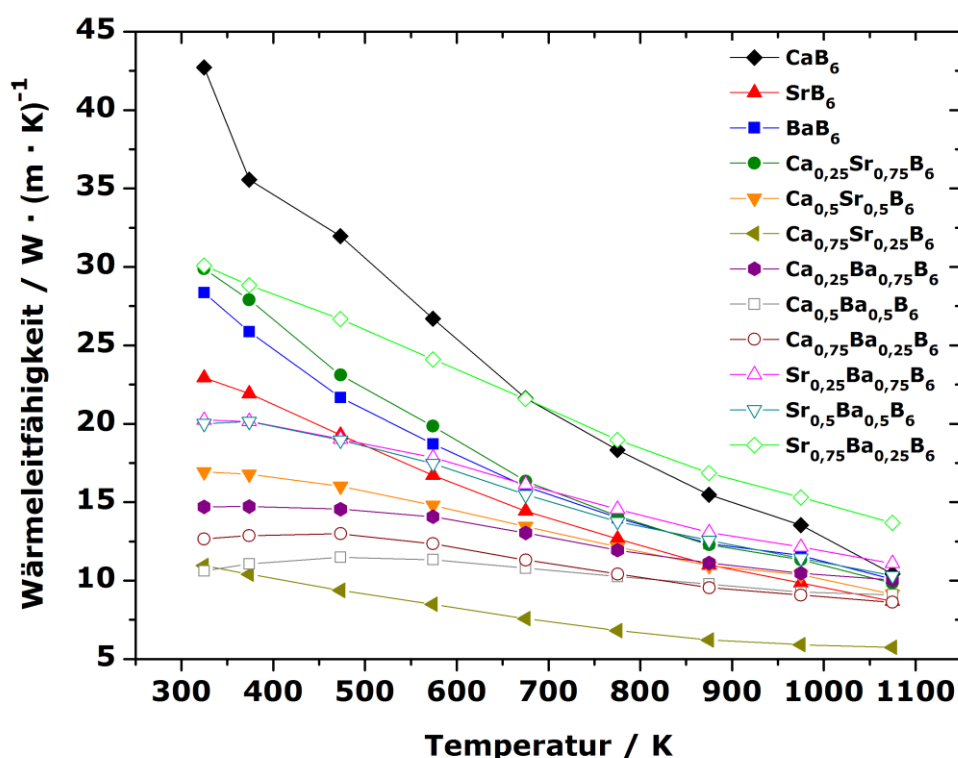


Abbildung 97: Wärmeleitfähigkeiten der Erdalkalimetallhexaboride.

Tabelle 26: Wärmeleitfähigkeiten bei 1073 K von ausgewählten Erdalkalimetallhexaboriden der Zusammensetzung  $(M^1)_x(M^2)_{1-x}B_6$  ( $M^1, M^2 = Ca, Sr$ ) [126].

$(M^1)_x(M^2)_{1-x}B_6$	$\lambda$ nach Takeda et al. / $W \cdot (m \cdot K)^{-1}$	$\lambda / W \cdot (m \cdot K)^{-1}$
CaB <sub>6</sub>	15,0	10,5
SrB <sub>6</sub>	12,5	8,7
Ca <sub>0,25</sub> Sr <sub>0,75</sub> B <sub>6</sub>	11,0	9,8
Ca <sub>0,5</sub> Sr <sub>0,5</sub> B <sub>6</sub>	9,0	9,0
Ca <sub>0,75</sub> Sr <sub>0,25</sub> B <sub>6</sub>	9,0	5,7

Zusammenfassend lässt sich feststellen, dass die Wärmeleitfähigkeiten der binären und ternären Erdalkalimetallhexaboride zwischen 10 und 15  $W \cdot (m \cdot K)^{-1}$  liegen. Einzig  $Ca_{0,75}Sr_{0,25}B_6$  zeigt sehr geringe Werte für die Wärmeleitfähigkeit, was im Einklang mit der beobachteten sehr geringen elektrischen Leitfähigkeit steht. Die Reduzierung der thermischen Leitfähigkeit durch das Einbringen eines zweiten, größeren Kations in die Hexaborid-Struktur wurde ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit realisiert. Für die  $Ca_xBa_{1-x}B_6$ -Phasen konnte beobachtet werden, dass die Mischkristalle deutlich geringere thermische Leitfähigkeiten

zeigen als reines Calcium- bzw. Bariumhexaborid, vermutlich weil die Elektronen besser gestreut werden. Unter Berücksichtigung der Wärmekapazitäten, welche mit Hilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie bestimmt worden sind, wurden genaue Werte für die thermische Leitfähigkeit bestimmt. Diese sind für eine Temperatur von etwa 873 K in Tabelle 27 gezeigt.

**Tabelle 27:** Wärmeleitfähigkeiten von binären Erdalkalimetallhexaboriden (LF = Laserflash-Methode, DSC = Dynamische Differenzkalorimetrie).

$MB_6$	$C_p$ bei 873 K (LF) / $J \cdot (g \cdot K)^{-1}$	$\lambda$ bei 873 K (LF) / $W \cdot (m \cdot K)^{-1}$	$C_p$ bei 873 K (DSC) / $J \cdot (g \cdot K)^{-1}$	$\lambda$ bei 873 K / $W \cdot (m \cdot K)^{-1}$
<b>CaB<sub>6</sub></b>	1,888	15,5	1,820	14,9
<b>SrB<sub>6</sub></b>	1,068	11,0	1,043	10,7
<b>BaB<sub>6</sub></b>	0,852	12,4	0,659	9,6

Es lässt sich feststellen, dass die durch dynamische Differenzkalorimetrie bestimmten Wärmeleitfähigkeiten geringere Werte zeigen, als die über die Laserflash-Methode bestimmten. Daher haben höchstwahrscheinlich alle im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Erdalkalimetallhexaboride noch bessere  $ZT$ -Werte als angenommen. Da die Wärmeleitfähigkeiten mit der dynamischen Differenzkalorimetrie nur bis 873 K bestimmt werden konnten, werden für höhere Temperaturen noch höhere Gütewerte erwartet.

#### 5.8.10. Thermoelektrische Gütewerte

Die  $ZT$ -Werte der untersuchten Hexaboride sind in Abbildung 98 gezeigt. Erstmals wurden für die Systeme  $Ca_xSr_{1-x}B_6$ ,  $Ca_xBa_{1-x}B_6$  und  $Sr_xBa_{1-x}B_6$  (mit  $x = 0, 0,25, 0,5, 0,75$  und  $1$ ) die  $ZT$ -Werte temperaturabhängig bestimmt. Es lässt sich erkennen, dass durch die gewählten Synthese- und Verdichtungsmethode der  $ZT$ -Wert von Calciumhexaborid im Vergleich zu Literaturwerten [126] um 50 % auf einen Wert von ca. 0,3 erhöht werden konnte. Die Mischkristalle  $Ca_xBa_{1-x}B_6$  und  $Sr_xBa_{1-x}B_6$  lieferten Gütewerte zwischen 0,1 und 0,2. Ein besonderer Aspekt ist, dass alle Erdalkalimetallhexaboride ihr thermoelektrisches Maximum bis zu einer Temperatur von 1073 K noch nicht erreicht haben. Die Gütewerte steigen mit zunehmender Temperatur an.

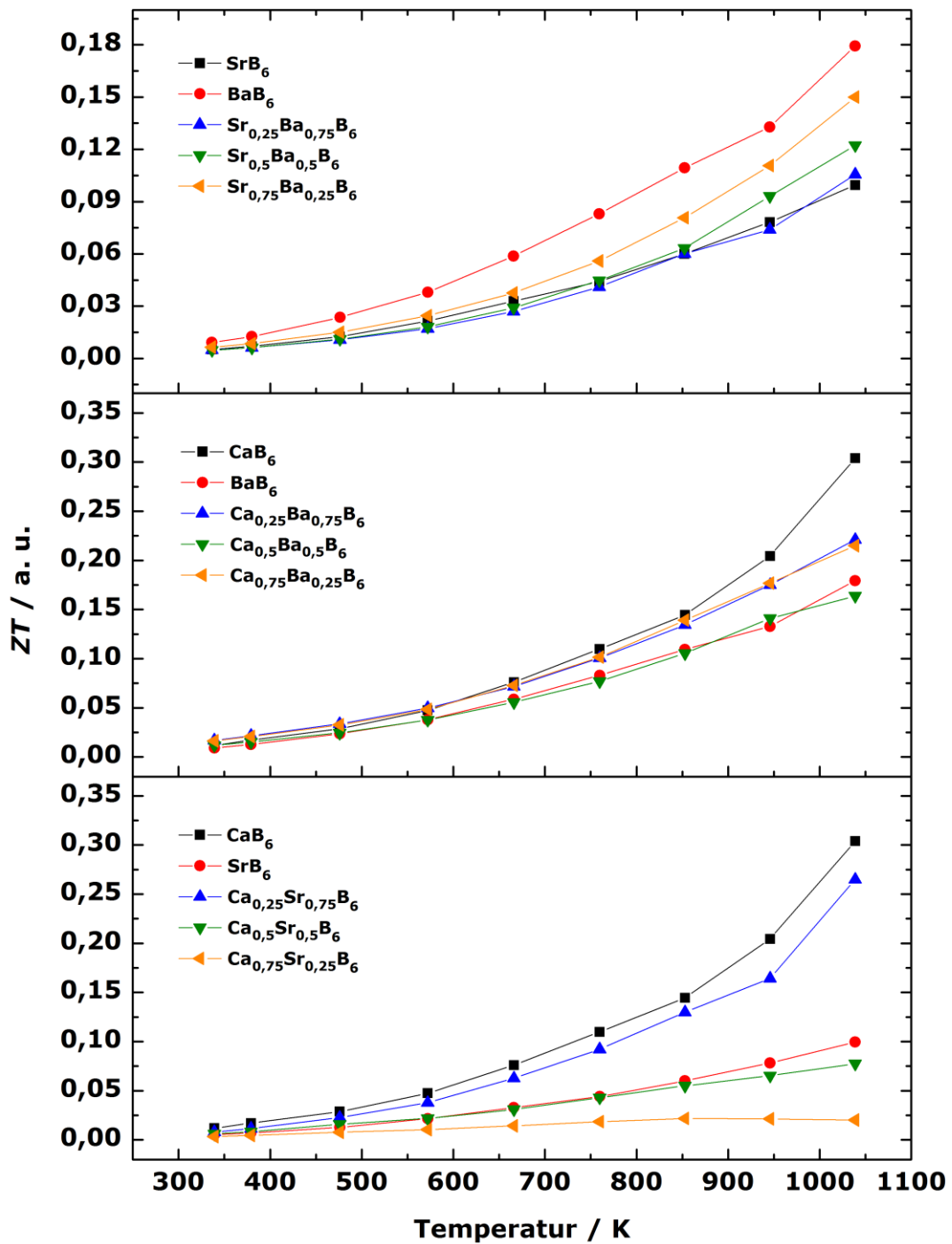


Abbildung 98: Thermoelektrische Gütewerte der binären und ternären Erdalkalimetallhexaboride: unten: System  $Ca_xSr_{1-x}B_6$ , Mitte:  $Ca_xBa_{1-x}B_6$  und oben:  $Sr_xBa_{1-x}B_6$ .

---

Leider sind Messungen bei Temperaturen über 1273 K aufgrund von apparativen Restriktionen noch nicht möglich. Zusammenfassend ist zu erwähnen, dass Hexaboride der Erdalkalimetalle sehr interessante Vertreter von Hochtemperatur-Thermoelektrika sind. Zum einen ist das drei-dimensionale Boratom-Netzwerk der Hexaboride nicht flexibel, was dazu führt, dass Verbindungen dieser Strukturfamilie geringe thermische Ausdehnung über einen großen Temperaturbereich zeigen. Zum anderen sind diese Materialien für Hochtemperatur-Anwendungen vielversprechend, da sie sehr temperaturstabil sind und eine hohe Hitzebeständigkeit aufweisen. Zudem verstärken die Faktoren, dass diese Boride sehr leichte, preiswerte und nicht giftige Materialien sind, die Attraktivität der Substanzen für zukünftige Anwendungen.

## 5.9. Europiumhexaborid $\text{EuB}_6$

### 5.9.1. Struktur von Europiumhexaborid

Neben den bereits ausführlich beschriebenen Erdalkalimetallhexaboriden und Natriumcarbaborid, wurde im Rahmen dieser Arbeit ein weiteres Borid, welches im Hexaborid-Strukturtyp kristallisiert, intensiv untersucht. Dabei handelt es sich um das Seltenerdhexaborid  $\text{EuB}_6$ . Abbildung 99 zeigt die Struktur von Europiumhexaborid. Die Struktur der Hexaboride wurde von VON STACKELBERG et al. im Jahr 1932 beschrieben [116].

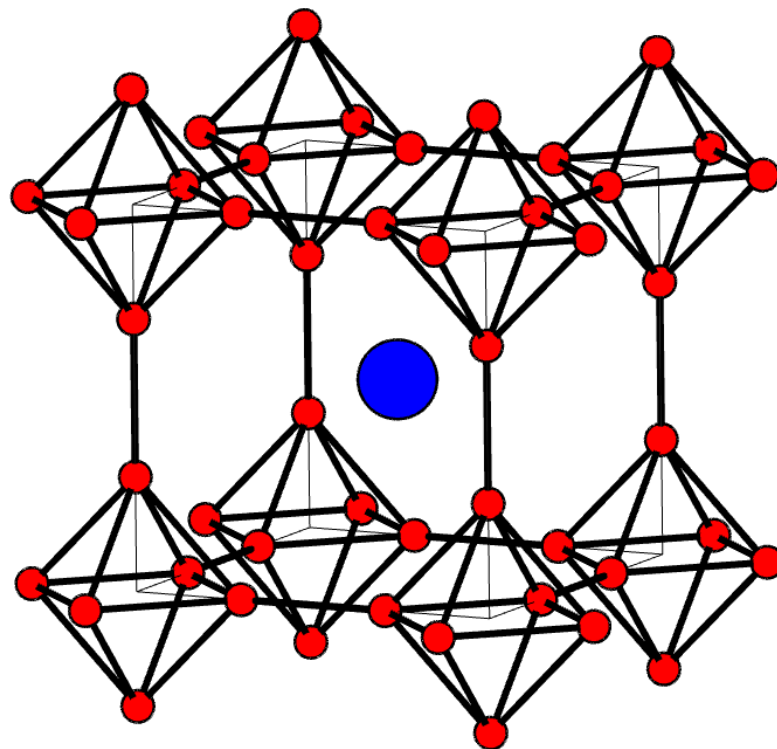
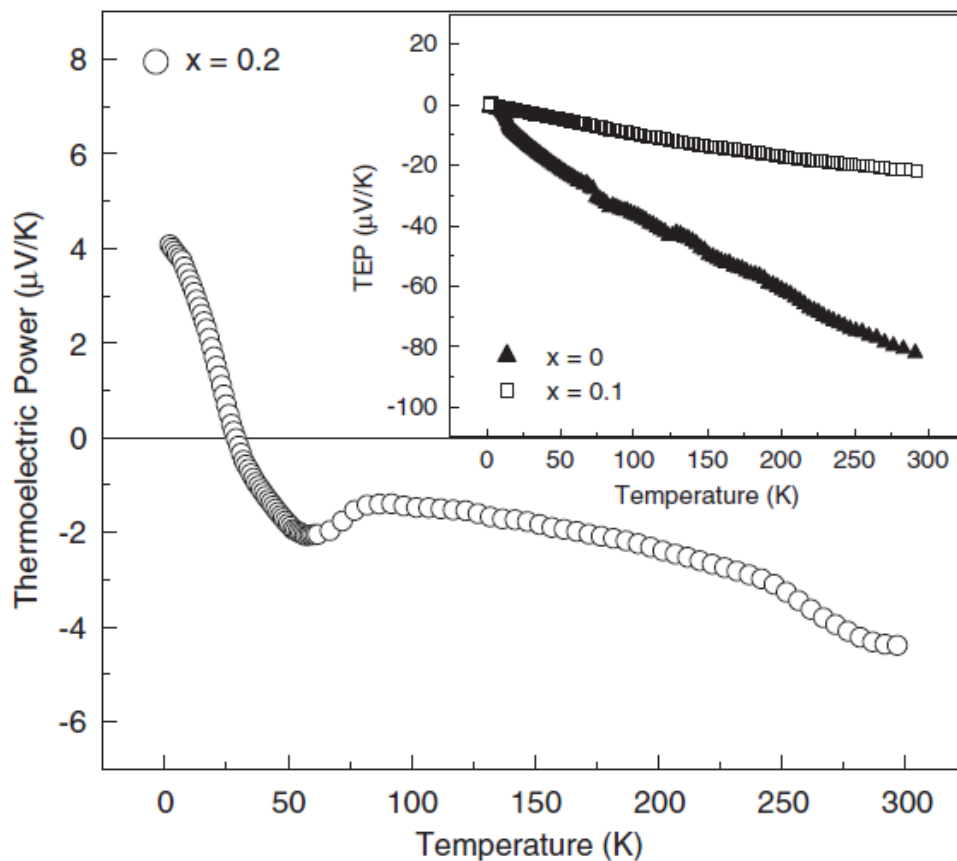


Abbildung 99: Struktur von Europiumhexaborid, rot: Boratome, blau: Europiumatom.

### 5.9.2. Stand der Literatur

Die Synthese von Europiumhexaborid wird von SAMSONOV et al. ausführlich beschrieben, wobei als Ausgangsstoff das Seltenerdoxid  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  gewählt wird, welches mit Borcarbid, elementarem Bor oder einer Mischung aus elementarem Bor und Kohlenstoff im Vakuum zu  $\text{EuB}_6$  umgesetzt wird [129]. In der Literatur ist Europiumhexaborid hinsichtlich unterschiedlicher Eigenschaften untersucht worden. Beispielsweise werden die elastischen Eigenschaften von ferromagnetischem Europiumhexaborid beschrieben [130], aber auch zu magnetischen Untersuchungen [131, 132] und Transport-Eigenschaften von  $\text{EuB}_6$  [131, 133]

gibt es Publikationen. Bei tiefen Temperaturen wurden die Wärmeleitfähigkeiten [134] und die Elektronen-Spin-Resonanz von diesem Hexaborid untersucht [135]. Das elektrische Verhalten von  $\text{EuB}_6$  wird zum einen als halbleitend beschrieben [103], während andere Quellen diese Substanz als intrinsisches Halbmetall charakterisieren [136, 137]. Seebeck-Koeffizienten wurden nur in einem Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 500 K an Europiumhexaborid-Einkristallen unter dem Einfluss von Druck vermessen [103, 138-140]. Demnach ist  $\text{EuB}_6$  ein  $n$ -leitendes Material, analog zu den meisten anderen Hexaboriden. Dabei wurden Seebeck-Koeffizienten von  $-80$  bis  $-85 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$  gemessen, welche in Abbildung 100 dargestellt sind. Im Rahmen dieser Arbeit wurde  $\text{EuB}_6$  phasenrein synthetisiert, durch Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert und vollständig thermoelektrisch bis zu einer Temperatur von 1273 K untersucht.



**Abbildung 100:** Seebeck-Koeffizienten von  $\text{Eu}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$ -Mischkristallen,  $x = 0$  entspricht reinem  $\text{EuB}_6$  [140].

### 5.9.3. Syntheserouten für die Herstellung von Europiumhexaborid

Im Rahmen dieser Arbeit wurde Europiumhexaborid auf zwei unterschiedlichen Synthesewegen hergestellt. Die Syntheseroute I erfolgte unter Verwendung der Elemente als Ausgangsverbindungen, hochreines Europium (99,99 %, Smart Elements) und amorphes Bor (99,9 %, Chempur, Partikelgröße: 1  $\mu\text{m}$ ). Da Europium-Metall wie die Erdalkalimetalle luft- und feuchtigkeitsempfindlich ist, wurden alle Präparationsschritte im Handschuhkasten durchgeführt. Die gewählte Ansatzgröße ist Tabelle 28 zu entnehmen.

**Tabelle 28:** Einwaagen und Mengenverhältnisse für die Synthese von  $\text{EuB}_6$ .

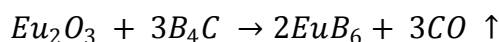
Verwendete Substanzen	Molare Masse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	Molares Verhältnis	Stoffmenge / mmol	Einwaage / g
Eu	151,96	1,2	1,8448	0,2803
B	10,81	6,0	11,0686	0,1197

Europium-Metall und amorphes Bor wurden in einem Verhältnis von 1,2 : 6,0 abgewogen, innig miteinander vermischt und in einen vorbereiteten Tantaltiegel überführt (zur Optimierung der Synthese-Bedingungen wird ein Europium-Überschuss von 5 bis 10 % verwendet, um das Vorliegen von überschüssigem amorphem Bor zu vermeiden). Dieser wurde zuerst mit Hilfe eines Schraubstocks mechanisch und im Anschluss im Lichtbogenofen gasdicht verschlossen, um den Ausschluss von Luftsauerstoff zu gewährleisten. Der Tiegel wurde dann in den Hochfrequenz-Induktionsofen eingebaut und der Reaktor unter 300 mbar Argon-Unterdruck gesetzt. Anschließend wurde das Reaktionsgemisch eine Stunde bei einer Temperatur von 1150 K und zwei Stunden bei Temperaturen zwischen 1750 und 1800 K thermisch behandelt. Nach beendeter Reaktion wurde der Tantaltiegel an Luft geöffnet, das erhaltene Volumenmaterial zerkleinert und mit Wasser und konzentrierter Salzsäure versetzt, um das überschüssige Europium aus dem System zu entfernen. Nach Filtration des Pulvers wurde dieses dreimal mit destilliertem Wasser gewaschen und über Nacht bei einem Vakuum von  $10^{-3}$  mbar getrocknet. Phasenreines und kristallines Europiumhexaborid wurde in Form eines grau-schwarzen Pulvers mit einem leicht blauen Farbstich erhalten.

Als alternative Syntheseroute (Route II) wurde eine literaturbekannte Variante gewählt. SONBER et al. beschreiben die Herstellung von Europiumhexaborid aus Borcarbid und



Europiumoxid in einem Graphit-Tiegel bei einer Temperatur von 1673 K im Vakuum nach folgender Reaktionsgleichung [141]:



Als Ausgangsmaterialien wurden im Rahmen dieser Arbeit Europiumoxid  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (99,99 %, Smart Elements) und Borcarbid  $\text{B}_{13}\text{C}_2$  (98 %, Sigma Aldrich) verwendet. Tabelle 29 zeigt die gewählte Ansatzgröße. Die Ausgangsstoffe wurden abgewogen und innig miteinander vermischt, bis ein homogenes graues Gemisch entstand. Zur besseren Handhabung wurde das Reaktionsgemisch bei einem Druck von zehn Tonnen 30 Minuten zu einer Tablette gepresst.

**Tabelle 29:** Einwaagen und Mengenverhältnisse für die Synthese von  $\text{EuB}_6$ .

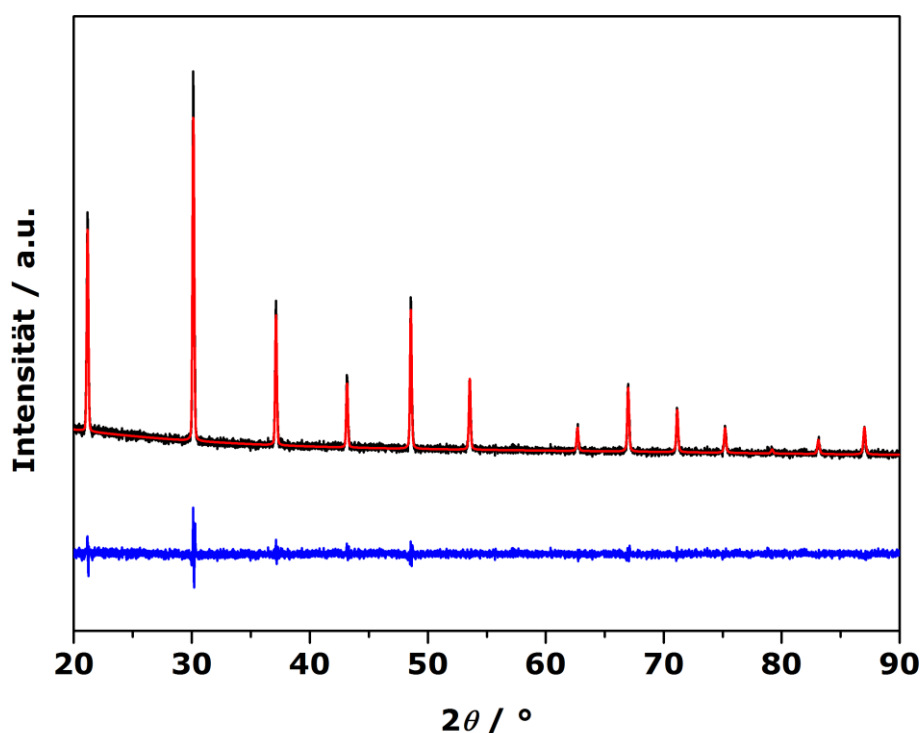
Verwendete Substanzen	Molare Masse / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	Molares Verhältnis	Stoffmenge / mmol	Einwaage / g
$\text{Eu}_2\text{O}_3$	351,92	1,2	2,3060	0,8115
„ $\text{B}_4\text{C}$ “ ( $\text{B}_{13}\text{C}_2$ )	55,25	3,0	6,9179	0,3822

In der Literatur wird beschrieben, dass das Gemisch in einen Graphittiegel überführt und anschließend thermisch behandelt wurde. Im Rahmen dieser Arbeit wurde eine Tiegel-Kombination verwendet. Dazu wurde die Tablette in einen Bornitridtiegel überführt, welcher bei der Reaktion als Innentiegel fungierte. Anschließend wurde dieser in einen Graphittiegel platziert, welcher die Funktion des Außentiegels übernimmt und mit dem induktiven Feld des Ofens koppelt. Nun wurde die Tiegel-Kombination in den Hochfrequenz-Induktionsofen eingebaut und ein dynamisches Vakuum von  $10^{-3}$  mbar auf den Reaktor angelegt. Dieses ist zwingend erforderlich, da bei der Reaktion Kohlenstoffmonoxid freigesetzt wird, welches permanent aus dem Reaktionsmedium entfernt werden muss. Die thermische Behandlung erfolgte bei einer Temperatur von 1673 K für eine Dauer von zwei Stunden. Die Praxis zeigt, dass ein kleiner Überschuss an Europiumoxid (vgl. Tabelle 29) zu einer Optimierung der Reaktion führt, da somit das Vorhandensein von nicht umgesetztem Borcarbid vermieden werden kann. Das Produkt wird nach der Reaktion homogenisiert und mit destilliertem Wasser sowie konzentrierter Salzsäure versetzt. Das überschüssige Oxid wird bei dieser Weiterverarbeitung vollständig aus dem Produkt entfernt. Im Anschluss wird das Produkt abfiltriert, dreimal mit destilliertem Wasser gewaschen und über Nacht bei einem Vakuum von

$10^{-3}$  mbar getrocknet. Europiumhexaborid liegt auch nach dieser Syntheseroute als grauschwarzes Pulver mit einem leicht blauen Farbstich vor.

#### 5.9.4. Charakterisierung von $\text{EuB}_6$

Europiumhexaborid-Proben wurden mittels Röntgenpulverdiffraktometrie charakterisiert. Eine Rietveld-Verfeinerung der Struktur auf Grundlage eines Literaturmodells wurde durchgeführt. Abbildung 101 zeigt die Anpassung der experimentellen Daten für Europiumhexaborid.



**Abbildung 101:** Pulverdiffraktogramm von Europiumhexaborid, schwarz: experimentelle Daten, rot: berechnete Kurve, blau: Differenzkurve [142, 143].

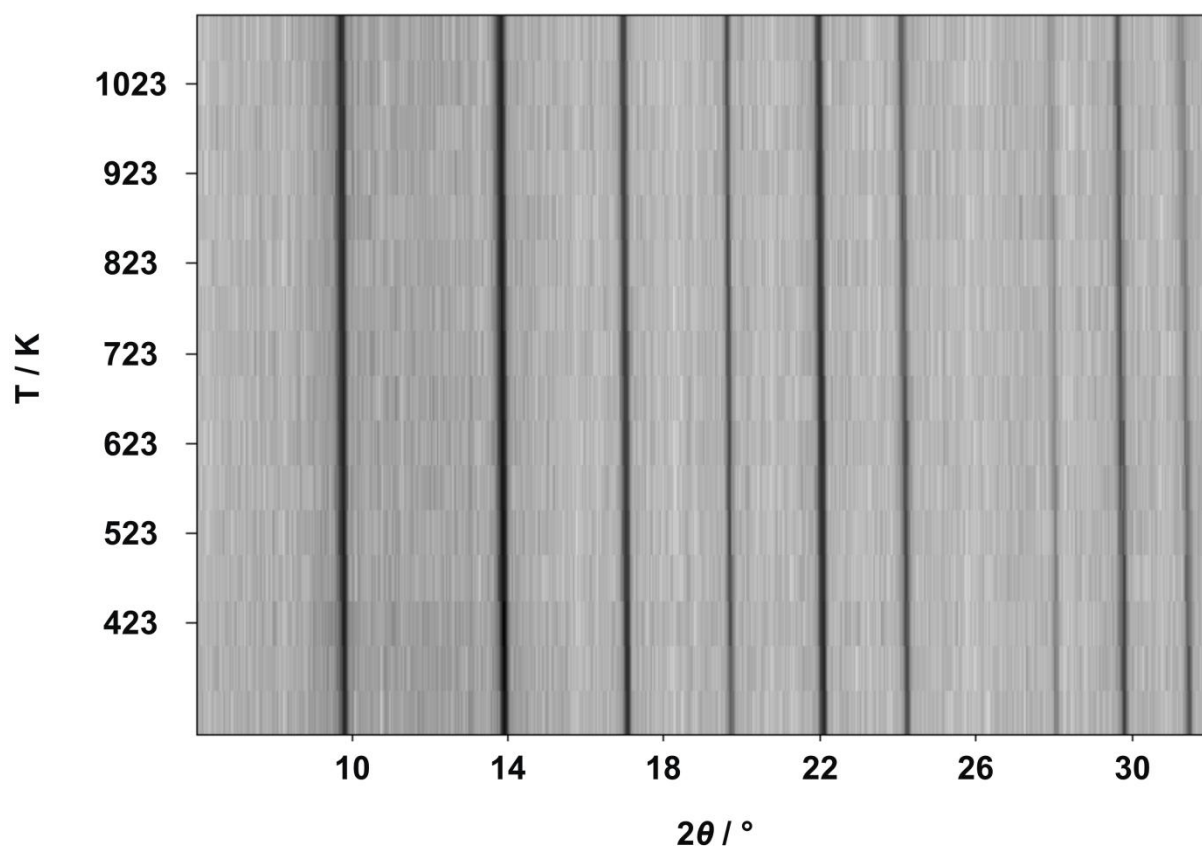
Tabelle 30 zeigt, dass die aus der Rietveld-Verfeinerung erhaltenen Parameter in Übereinstimmung mit den in der Literatur beschriebenen Daten stehen [142, 143].

**Tabelle 30:** Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung der Struktur von  $\text{EuB}_6$ .

Parameter	Synthese $\text{EuB}_6$	Literatur $\text{EuB}_6$ [142]
Raumgruppe	$Pm\bar{3}m$ (221)	$Pm\bar{3}m$ (221)
$a$ / pm	418,50(3)	418,52
$z$ / c(B)	0,203(2)	0,204

$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	4,9124(1)	4,91
$V / 10^6 \text{ pm}^3$	73,2973(2)	73,31
$R_{\text{exp}}$	6,74	
$R_{\text{wp}}$	6,39	
$R_p$	5,07	
$GOF$	0,95	

Außerdem wurde für Europiumhexaborid eine hochtemperaturrentgenpulverdiffraktometrische Messung durchgeführt. Dafür wurde sehr fein homogenisiertes, pulverförmiges Europiumhexaborid in eine Quarzglas-Kapillare überführt und diese unter Schutzgas-Bedingungen verschlossen. Anschließend wurde eine Test-Messung zwischen  $10$  und  $60^\circ 2\theta$  mit einer Messdauer von 150 Sekunden pro Schritt bei Raumtemperatur durchgeführt, um den idealen Messbereich festzulegen (Molybdän- $K_{\alpha 1}$ -Strahlung,  $\lambda = 70,930 \text{ pm}$ ). Der ideale Messbereich wurde auf den Bereich zwischen  $6$  und  $51^\circ 2\theta$  mit einer Messdauer von 300 Sekunden pro Schritt festgelegt. Die Messungen wurden bei 323 K gestartet und die Temperaturen wurden in 50 K-Schritten bis zu einer Maximal-Temperatur von 1073 K erhöht. Nach jeder Temperaturerhöhung wurde ein Diffraktogramm aufgenommen. Schließlich wird die Probe von 1073 K in 50 K-Schritten auf Raumtemperatur abgekühlt und dem gleichen Messzyklus unterworfen. Abbildung 102 zeigt eine Zusammenfassung der erhaltenen Messungen. Es lässt sich sehr deutlich erkennen, dass es zu keiner Phasenumwandlung gekommen ist. Die Reflexe verschieben sich erwartungsgemäß zu kleineren  $2\theta$ -Werten mit steigender Temperatur, was auf die thermische Ausdehnung zurückzuführen ist. Europiumhexaborid ist mindestens bis zu einer Temperatur von 1073 K temperaturstabil (Schmelzpunkt von  $\text{EuB}_6$  bei etwa 2723 K [144]).



**Abbildung 102:** Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktogramme von  $\text{EuB}_6$ , Temperaturbereich von 323 bis 1073 K, gemessen in 50 K-Schritten.

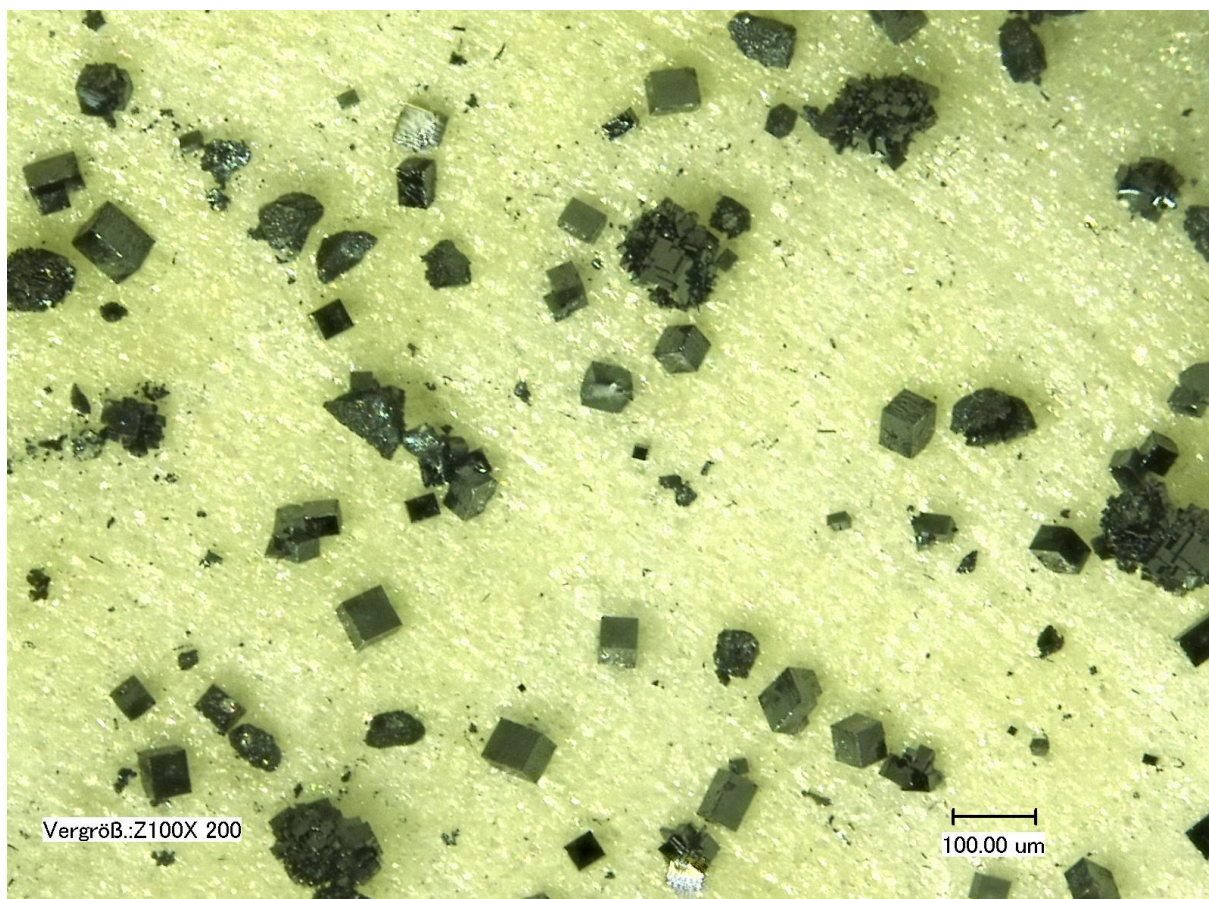
Wie bereits erwähnt, wurde im Gegensatz zu der in der Literatur beschriebenen Syntheseroute II eine kleine Variation bezüglich des verwendeten Tiegel-Materials vorgenommen. Bornitrid wurde als Tiegelmaterial gewählt. Nach der Reaktion wurde festgestellt, dass auf der Innenseite des Bornitridtiegels, an der Kontaktfläche zwischen Tablette und Tiegel, eine gelbe Schicht mit dunklen Einschlüssen beobachtet werden konnte. Abbildung 103 zeigt eine digitalmikroskopische Aufnahme dieser Beobachtung.



**Abbildung 103:** Digitalmikroskopische Aufnahme der gelben Schicht auf der Oberfläche des Bornitridtiegels (200-fache Vergrößerung).

Um die dunklen Einschlüsse besser sichtbar zu machen, wurde die gelbe Schicht entfernt. Dazu wurde der Bornitridtiegel vorsichtig in ein Becherglas mit destilliertem Wasser überführt. Unter einer sehr moderaten Gas-Entwicklung verschwand die gelbe Schicht nach etwa 30 Minuten. Mit bloßem Auge konnte ein metallischer Glanz auf der Bornitrid-Oberfläche beobachtet werden. Eine erneute digitalmikroskopische Aufnahme zeigte, dass es sich bei den schwarzen Einschlüssen um kubisch geformte Kristalle handelte, vermutlich Europiumhexaborid. Abbildung 104 zeigt die freigelegte Oberfläche des Bornitridtiegels bei 200-facher Vergrößerung. Es lässt sich erkennen, dass neben vielen verwachsenen Kristallen auch Kristalle mit kubischem Habitus vorliegen.





**Abbildung 104:** Digitalmikroskopische Aufnahme der Oberfläche des Bornitridtiegels nach dem Waschen (200-fache Vergrößerung).

Kommerziell erhältliches Bornitrid von sehr hoher Reinheit, wie es auch im Rahmen dieser Arbeit verwendet worden ist, enthält zu einem gewissen Prozentsatz Boroxid, welches im Bornitrid gebunden ist. Um dieses Boroxid zu entfernen, werden die Bornitridtiegel normalerweise einige Tage in absolutisiertes Methanol gelegt und anschließend einige Stunden im Vakuum bei 300 bis 400 °C thermisch behandelt. Bei dieser Prozedur wird ein Großteil des Boroxids aus dem Bornitrid herausgelöst. Wenn Boroxid die geplanten Reaktionen nicht stört, kann auf die Aufreinigung der Bornitridtiegel verzichtet werden kann, was hier passierte. Im Fall der Europiumhexaborid-Synthese wirkte sich Boroxid anscheinend vorteilhaft aus, da es bei hohen Temperaturen mit einem gewissen Teil des Europiumoxids Europiumborat bildete. MACHIDA et al. beschreiben, dass die beiden Europiumborate  $\text{EuB}_2\text{O}_4$  und  $\text{Eu}_2\text{B}_2\text{O}_5$  gelbe Festkörper sind und bei Temperaturen über  $1000\text{ °C} \pm 30\text{ °C}$  schmelzen [145]. Somit verstärkt sich die Vermutung, dass sich Europiumhexaborid-Kristalle aus einer Schmelze von Europiumboraten gebildet haben. Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen (Abbildung 105) zeigen den kristallinen Charakter des Produktes.

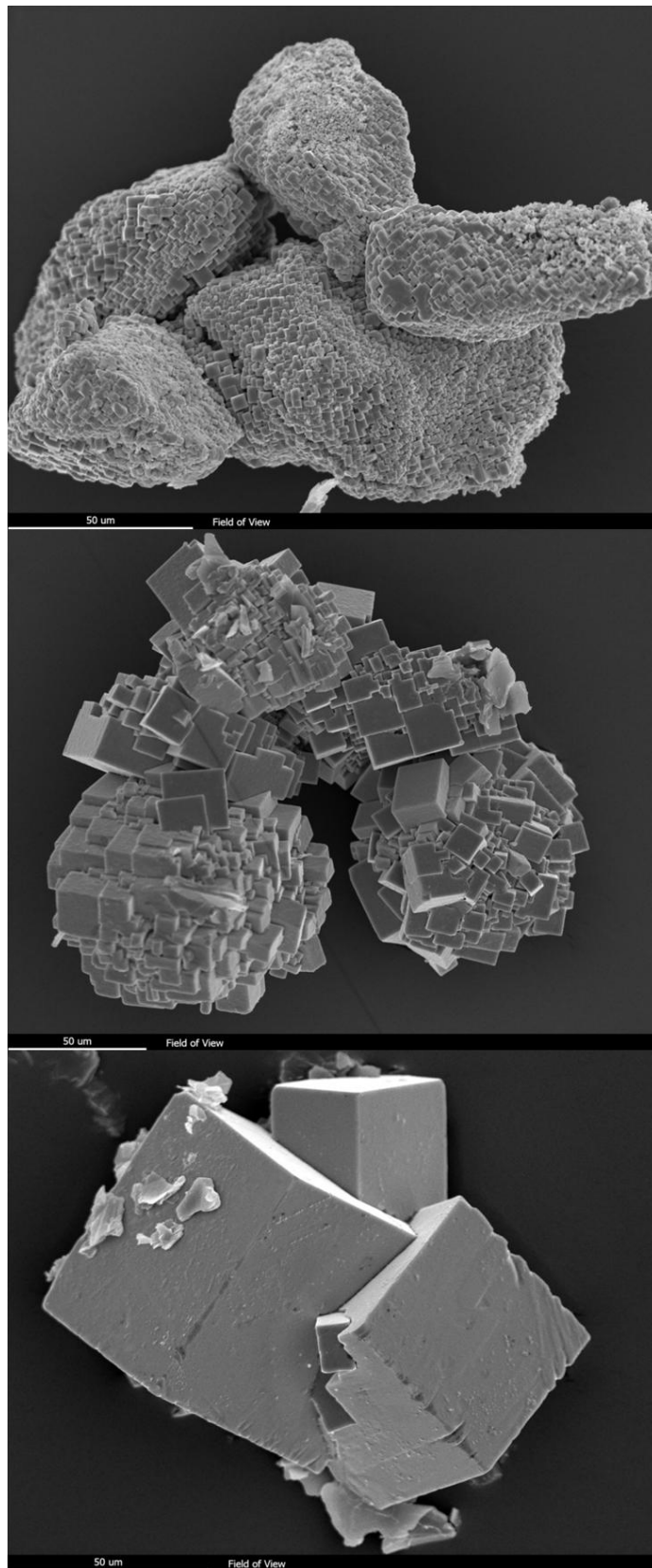


Abbildung 105: Rastermikroskopische Aufnahme von  $\text{EuB}_6$ -Kristallen.

Es ist grundsätzlich schwierig, Hexaborid-Einkristalle zu erhalten. Hexaboride, beispielsweise Bariumhexaborid, sind in der Vergangenheit aus Aluminiumschmelzen kristallisiert worden, was mehrere Tage oder Wochen in Anspruch nehmen kann [122]. Im Rahmen dieser Arbeit konnte gezeigt werden, dass es möglich ist, Hexaborid-Einkristalle innerhalb weniger Stunden zu erhalten. Bisher sind in der Literatur keine Einträge bekannt, bei denen es zur Kristallisation von Boriden aus Boraten kommt. Daher ist dieses gezeigte Ergebnis eine interessante neue Zugangsmöglichkeit zur Gewinnung von Hexaborid-Einkristallen.

#### 5.9.5. Thermoelektrische Eigenschaften von $\text{EuB}_6$

Ein hochverdichteter Probenkörper wurde mit Hilfe der SPS-Technik hergestellt. Dazu wurden ca. 750 mg des aus den Elementen hergestellten Produktes bei einem Druck von 100 MPa (entspricht einer Kraft von 7,8 kN) etwa eine Stunde bei einer Temperatur von 2173 K verdichtet. Der erhaltene Probenkörper wurde im Anschluss poliert und die Dichte mit Hilfe eines Gas-Pyknometers bei Raumtemperatur bestimmt. Abbildung 106 zeigt die Messung der Dichte über zehn Zyklen.

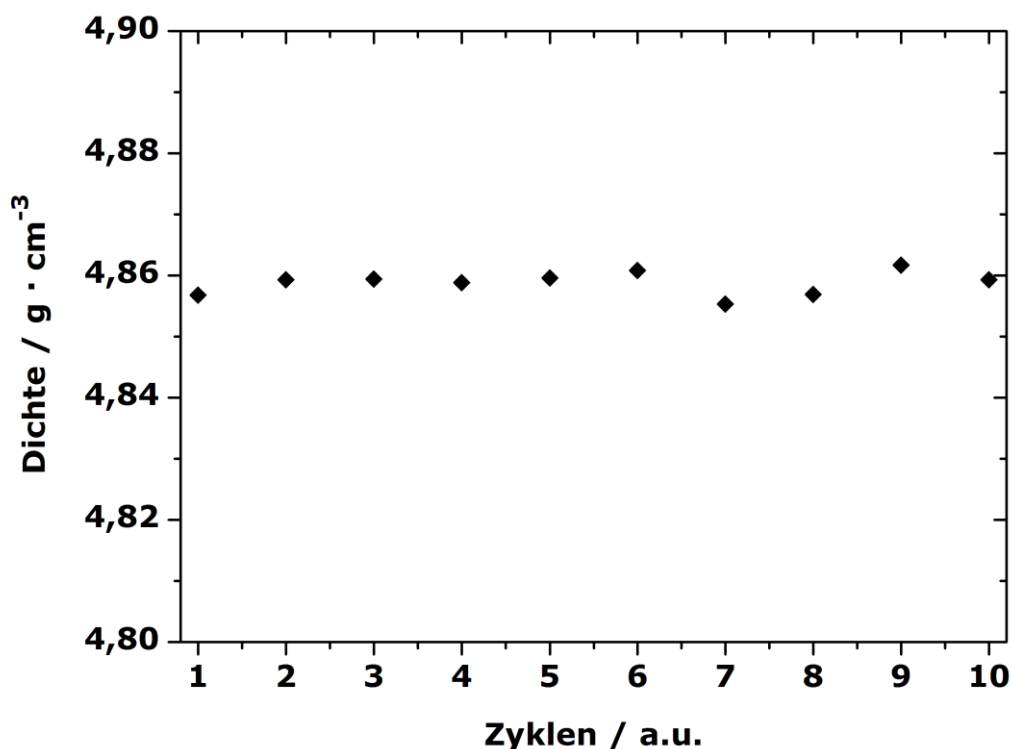


Abbildung 106: Dichte von Europiumhexaborid.



Die experimentell erhaltenen Werte für die Dichte wurden gemittelt und resultieren in einem Wert von  $4,858(2) \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ . Verglichen mit dem Literaturwert (röntgenographische Dichte) für die Dichte von Europiumhexaborid [142] ergibt sich eine Verdichtung von ca. 99 % für den Probenkörper. Dies zeigt sehr deutlich, dass mit Hilfe der SPS-Technik eine extrem hohe Verdichtung für  $\text{EuB}_6$  erreicht werden konnte, obwohl es ein Refraktärmaterial ist, das sich wie eine Keramik verhalten sollte.

Die thermoelektrischen Eigenschaften von Europiumhexaborid wurden bis zu einer Temperatur von 1273 K bestimmt. Abbildungen 107 und 108 zeigen die temperaturabhängig gemessenen Eigenschaften.

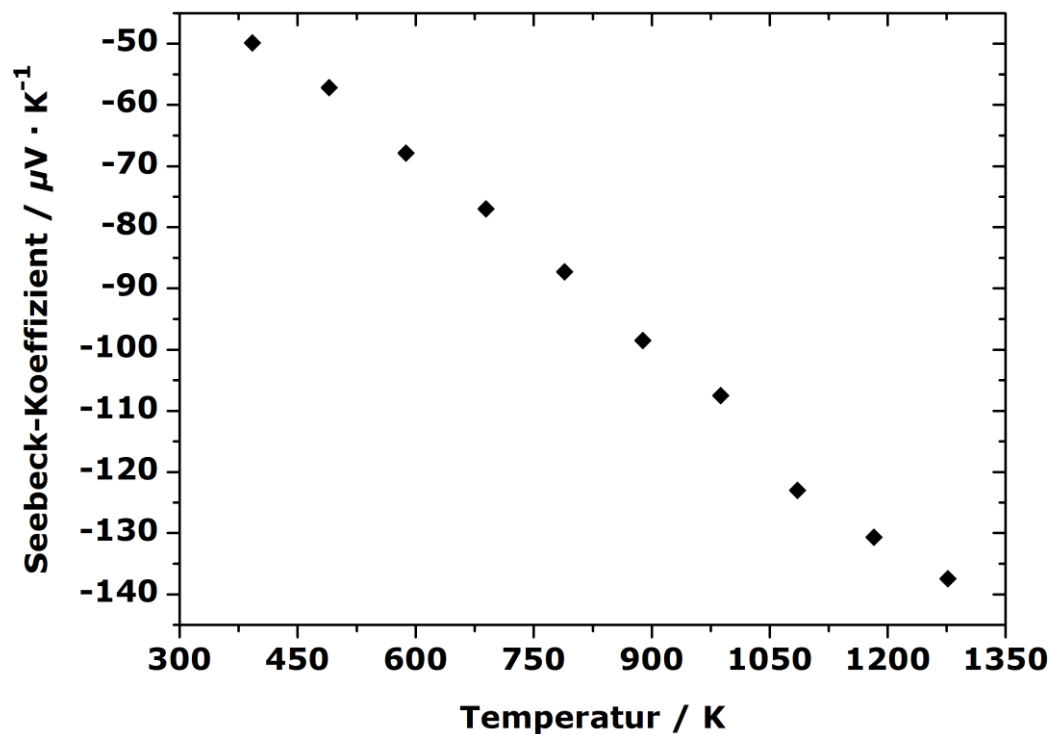


Abbildung 107: Seebeck-Koeffizienten von Europiumhexaborid.

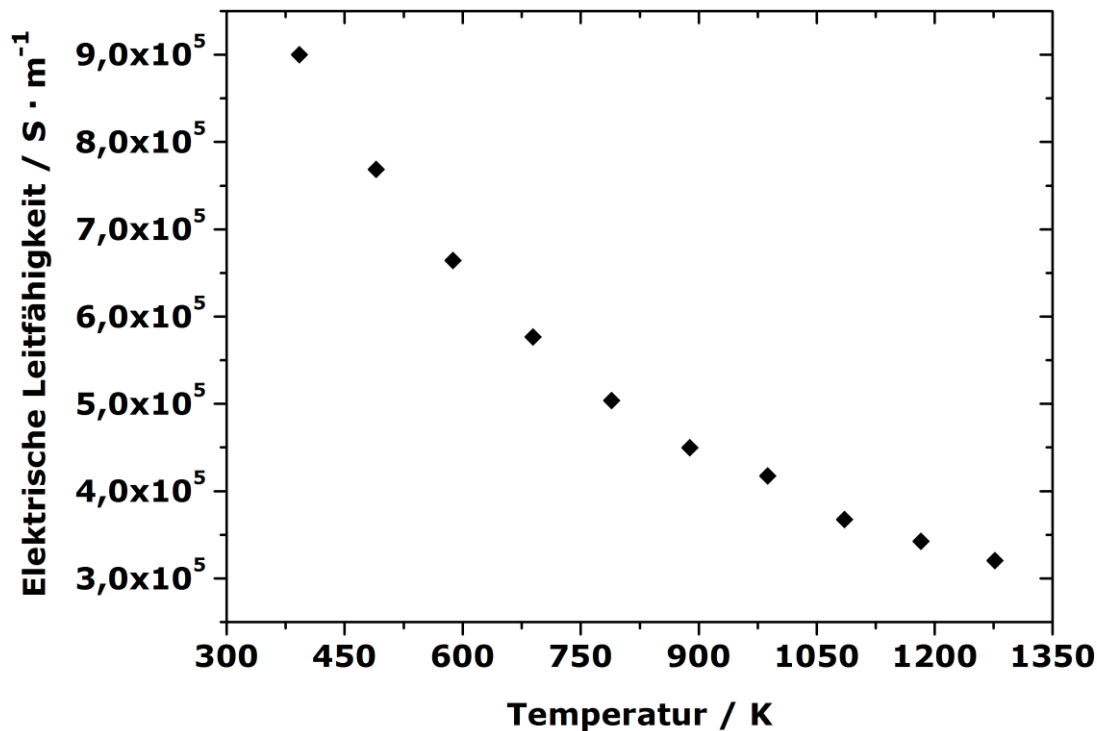


Abbildung 108: Elektrische Leitfähigkeiten von Europiumhexaborid.

Wie sich erkennen lässt, zählt Europiumhexaborid zur Klasse der *n*-Typ-Materialien, da es über den gesamten Messbereich stark negative Seebeck-Koeffizienten aufweist, deren Betrag mit zunehmender Temperatur ansteigt. Dabei liegen die Seebeck-Koeffizienten zwischen  $-50 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$  (323 K) und  $-140 \mu\text{V} \cdot \text{K}^{-1}$  (1273 K). Aufgrund dieser Beobachtung wurde erwartet, dass die elektrische Leitfähigkeit mit zunehmender Temperatur abnimmt, da die Seebeck-Koeffizienten und die elektrische Leitfähigkeit über die Ladungsträgerdichte korrelieren. Diese Erwartung wurde bestätigt, Europiumhexaborid verhält sich wie erwartet wie ein Halbmetall.  $\text{EuB}_6$  zeigt bei einer Temperatur von 323 K eine Leitfähigkeit von etwa  $9 \cdot 10^5 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$ , welche im Verlauf der Messung auf einen Wert von etwa  $3,5 \cdot 10^5 \text{ S} \cdot \text{m}^{-1}$  abfällt. Für Hexaboride sind das sehr hohe Werte. Die hohe Verdichtung von ca. 99 % hatte anscheinend einen entscheidenden Einfluss auf die elektrische Leitfähigkeit, ohne dabei den Seebeck-Koeffizienten merklich zu beeinflussen. Analog zu der Verdichtung von Erdalkalimetallhexaboriden kann ein Eintrag von Kohlenstoff durch die SPS-Technik nicht gänzlich ausgeschlossen werden. Jedoch wurden für alle Probenkörper nach dem Press- und Aufarbeitungsvorgang kein Kohlenstoff oder Kohlenstoff-haltige Phasen auf der Probenoberfläche gefunden (kontrolliert mit Hilfe der Röntgenbeugung). Die guten

thermoelektrischen Eigenschaften von Europiumhexaborid werden als intrinsisch angesehen. Es wurden mehrere Messzyklen durchlaufen, um eine chemische, mechanische und thermische Stabilität des Hexaborids nachzuweisen.

In Abbildung 109 und 110 sind die experimentell erhaltenen Daten der Temperaturleitfähigkeit und der spezifischen Wärme von Europiumhexaborid aufgetragen. Die Temperaturleitfähigkeit sinkt mit zunehmender Temperatur, was für diese Substanzklasse zu erwarten war. Die erhaltenen Werte liegen in einem Bereich, welche für die Hexaboride charakteristisch ist. Die spezifische Wärme beginnt mit Werten um die  $0,5 \text{ J} \cdot (\text{g} \cdot \text{K})^{-1}$  bei einer Temperatur von 323 K und steigt auf einen Maximalwert von  $0,75 \text{ J} \cdot (\text{g} \cdot \text{K})^{-1}$  an. Die Werte liegen unterhalb der Wärmekapazität, welche für die Erdalkalimetallhexaboride gemessen wurden. Eine mögliche Erklärung dafür ist, dass Europium schwerer ist als alle untersuchten und eingesetzten Erdalkalimetalle. Die Temperaturleitfähigkeit wurde mit Hilfe der Laserflash-Methode bestimmt, während die spezifische Wärme bzw. Wärmekapazität über die Methode der dynamischen Differenzkalorimetrie gemessen wurde.

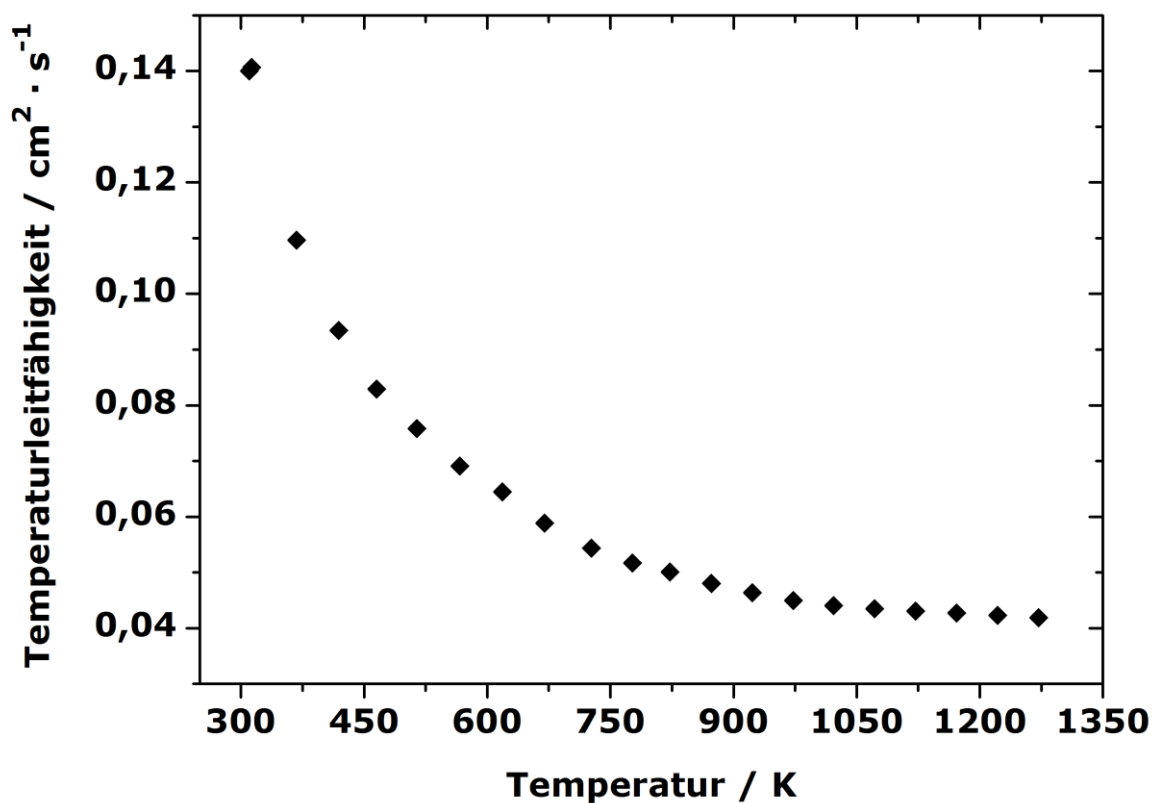


Abbildung 109: Temperaturleitfähigkeiten von Europiumhexaborid.

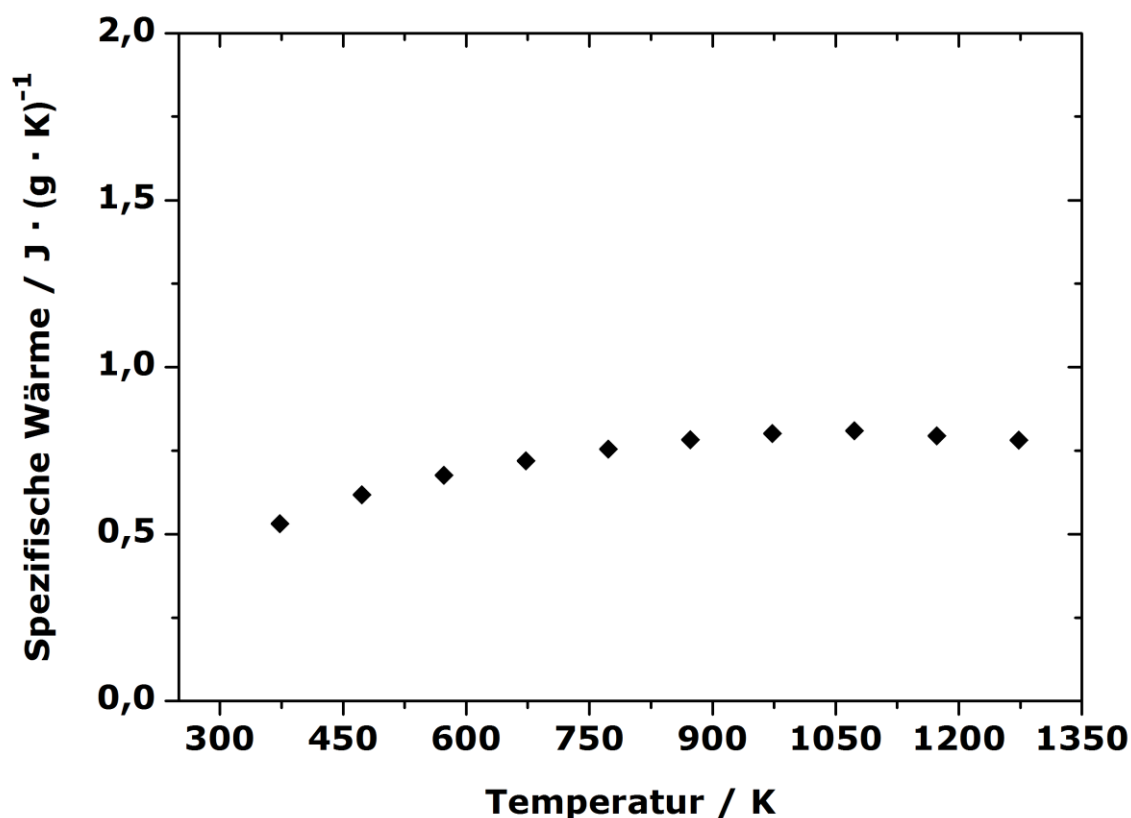


Abbildung 110: Spezifische Wärmen von Europiumhexaborid.

Mit Hilfe der für die Temperaturleitfähigkeit, die spezifischen Wärme und die Dichte bestimmten Werte, wurde die Wärmeleitfähigkeit von Europiumhexaborid berechnet. Diese ist in Abbildung 111 temperaturabhängig dargestellt. Der Verlauf der Wärmeleitfähigkeit ist erfreulich, da die Werte mit zunehmender Temperatur abnehmen, von  $28 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$  bei 323 K auf  $15 \text{ W} \cdot (\text{m} \cdot \text{K})^{-1}$  bei 1273 K. Wie sich erkennen lässt, sind jedoch die Werte bei 1273 K immer noch sehr hoch. Es wurde ursprünglich angenommen, dass die thermische Leitfähigkeit von Europiumhexaborid unterhalb derer von Bariumhexaborid liegen könnte, weil das Seltenerdmetall Europium schwerer als Barium ist. Die hohe Wärmeleitfähigkeit von Europiumhexaborid kann zwei Ursachen haben. Zum einen hat  $\text{EuB}_6$  als Substanz eine deutlich höhere Dichte als die Erdalkalimetallhexaboride. Die Dichte geht in die Bestimmung der thermischen Leitfähigkeit mit ein. Zum anderen trägt die hohe elektrische Leitfähigkeit einen hohen elektronischen Beitrag zur Wärmeleitfähigkeit bei.

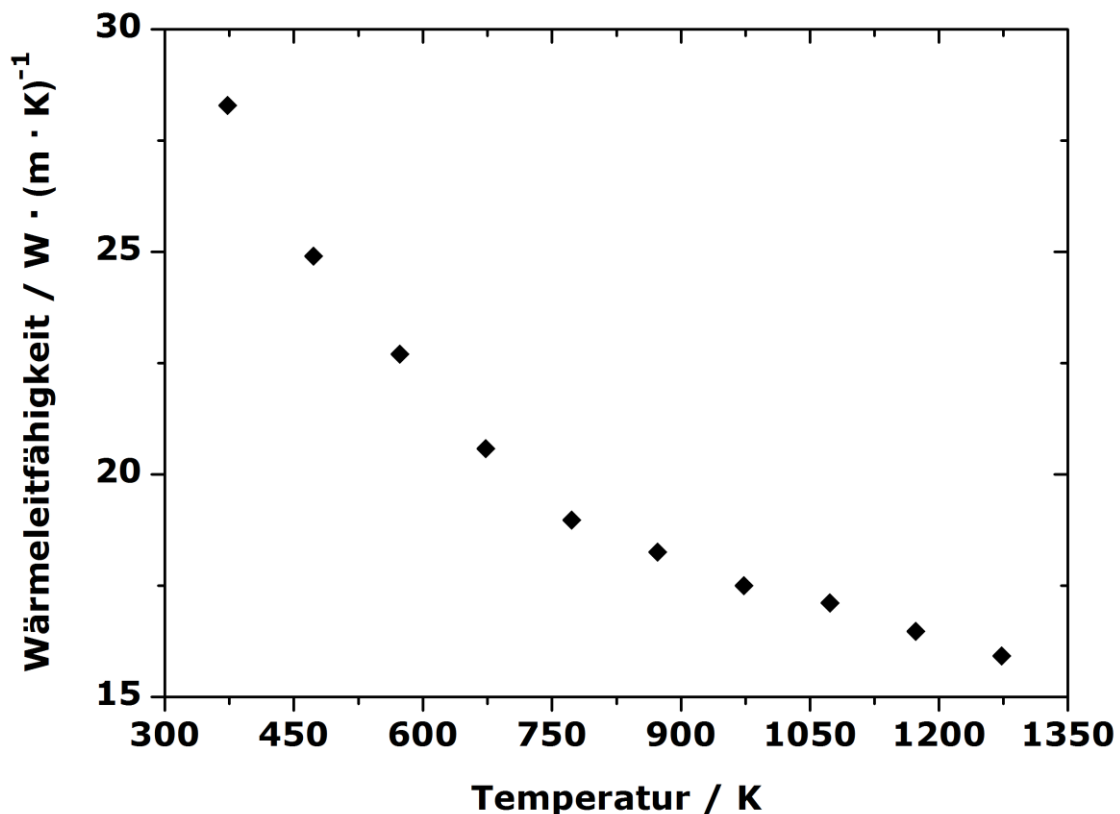


Abbildung 111: Wärmeleitfähigkeiten von Europiumhexaborid.

Aus den bestimmten Größen (Seebeck-Koeffizient, elektrische und Wärmeleitfähigkeit) wurde der thermoelektrische Gütewert  $ZT$  in Abhängigkeit von der Temperatur berechnet (Abbildung 112). Wie sich erkennen lässt, erreicht  $\text{EuB}_6$  Werte von maximal 0,5 bei einer Temperatur von 1273 K. Dieses sehr zufriedenstellende Ergebnis zeigt, dass Europiumhexaborid eines der besten Borid-Thermoelektrika ist. Es ist darauf hinzuweisen, dass das Maximum des thermoelektrischen Gütewerts bis 1273 K nicht erreicht wurde. Europiumhexaborid hat ein hohes Potential für zukünftige Hochtemperatur-Applikationen. Eine Optimierung dieser Phase, beispielsweise durch Senkung der Wärmeleitfähigkeit durch Nanostrukturierung oder Substitution auf den Positionen der Europium- oder Boratome, sollte sehr stark im Fokus zukünftiger Forschungen und Entwicklungen stehen.

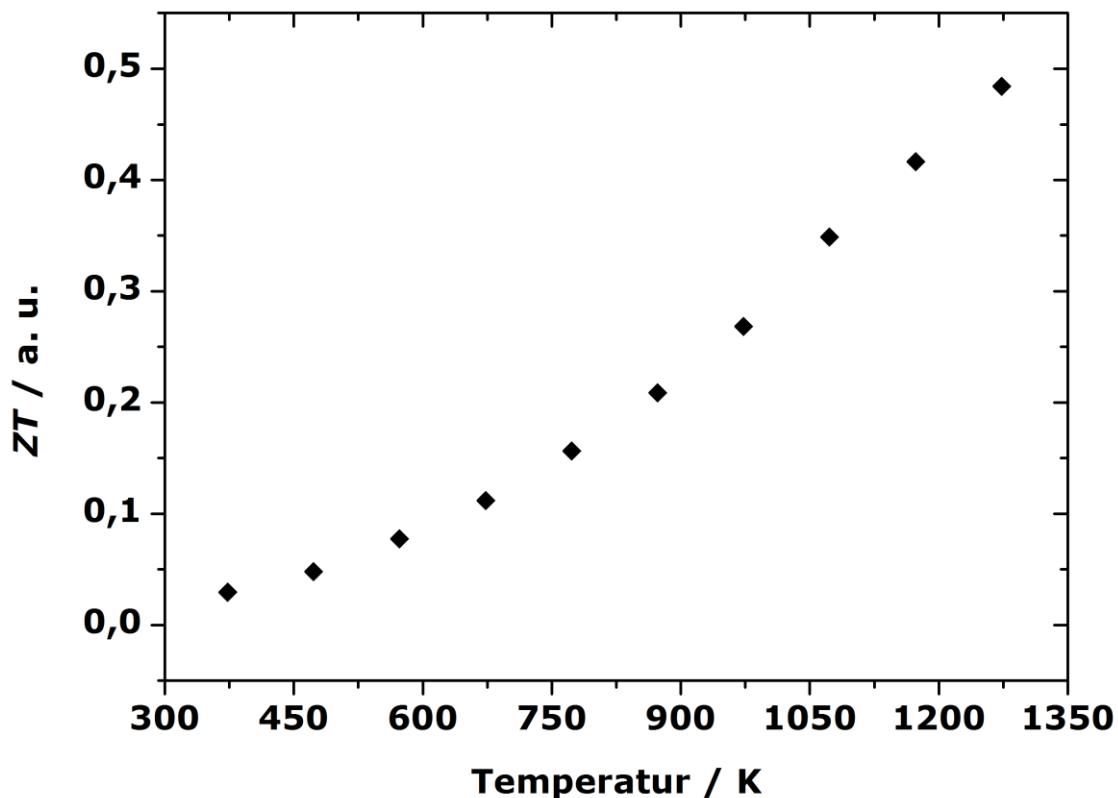
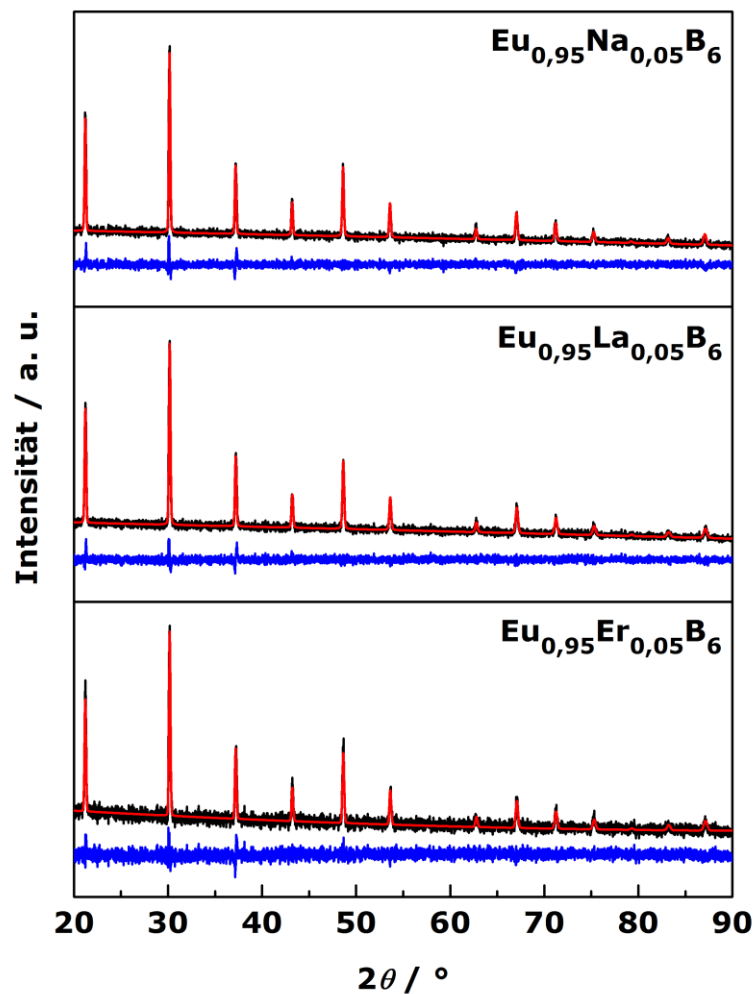


Abbildung 112: Thermoelektrische Gütewerte  $ZT$  für Europiumhexaborid.

#### 5.9.6. Mischkristalle von $\text{EuB}_6$

Abschließend werden ternäre Verbindungen des Europiumhexaborids diskutiert und verglichen. Es wurde versucht, die Mischkristalle der Zusammensetzungen  $\text{Eu}_{0,95}\text{Na}_{0,05}\text{B}_6$ ,  $\text{Eu}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{B}_6$  und  $\text{Eu}_{0,95}\text{Er}_{0,05}\text{B}_6$  phasenrein herzustellen und thermoelektrisch zu charakterisieren. Die Synthese erfolgte analog zu der Herstellung von Europiumhexaborid aus den Elementen. Alle drei Substanzen wurden pulverdiffraktometrisch untersucht. Abbildung 113 zeigt Anpassungen der Diffraktogramme auf Basis des Strukturmodells von  $\text{EuB}_6$  und unter Verwendung der Rietveld-Methode.



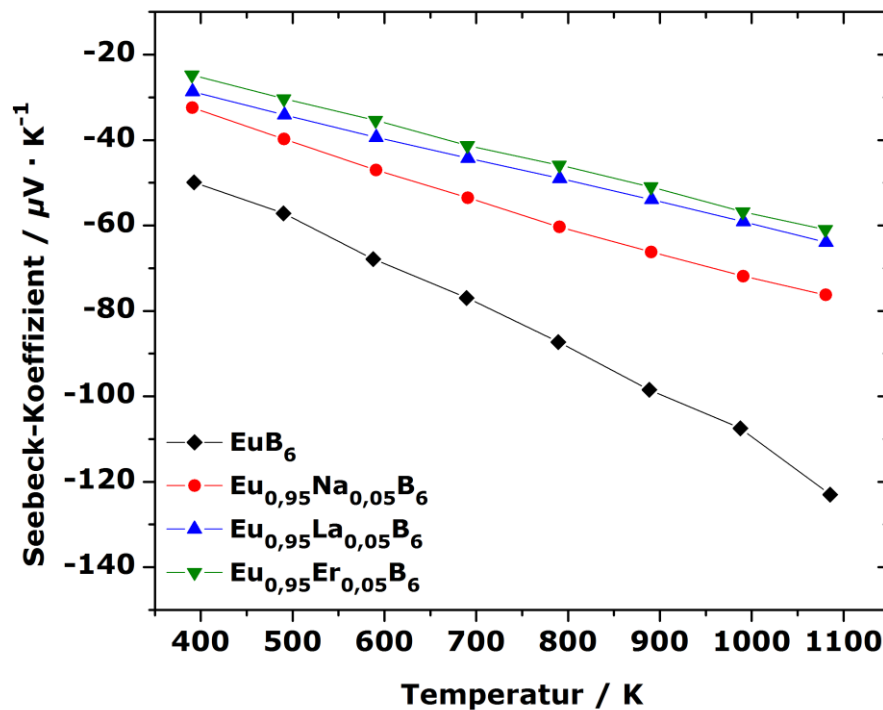
**Abbildung 113:** Diffraktogramme ternärer Verbindungen des Europiumhexaborids, schwarz: experimentelle Daten, rot: berechnete Kurve, blau: Differenzkurve, oben:  $\text{Eu}_{0,95}\text{Na}_{0,05}\text{B}_6$ , Mitte:  $\text{Eu}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{B}_6$ , unten:  $\text{Eu}_{0,95}\text{Er}_{0,05}\text{B}_6$ , auf Basis des Strukturmodells von  $\text{EuB}_6$  [142, 143].

In Abbildung 113 lässt sich erkennen, dass alle drei Verbindungen phasenrein und kristallin erhalten wurden. Tabelle 31 zeigt die Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen. Da die eingesetzten Metalle, d. h. Natrium, Lanthan und Erbium, kleinere Ionenradien aufweisen als Europium, sollte eine (sehr geringe) Verkleinerung der Elementarzelle zu erkennen sein. Dies ist auch tatsächlich der Fall, wie die Werte in Tabelle 31 zeigen. Somit ist, neben der phasenreinen Synthese, ein weiterer Anhaltspunkt für die erfolgreiche Mischkristallbildung bei diesen drei Zusammensetzungen gegeben.

**Tabelle 31:** Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen von  $\text{Eu}_{0,95}\text{Na}_{0,05}\text{B}_6$ ,  $\text{Eu}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{B}_6$  und  $\text{Eu}_{0,95}\text{Er}_{0,05}\text{B}_6$ .

Parameter	$\text{EuB}_6$	$\text{Eu}_{0,95}\text{Na}_{0,05}\text{B}_6$	$\text{Eu}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{B}_6$	$\text{Eu}_{0,95}\text{Er}_{0,05}\text{B}_6$
$R_{\text{exp}}$	6,74	7,47	7,16	10,77
$R_{\text{wp}}$	6,39	6,82	6,49	9,68
$R_p$	5,07	5,37	5,17	7,63
GOF	0,95	0,91	0,91	0,90
Raumgruppe	$Pm\bar{3}m$ (221)	$Pm\bar{3}m$ (221)	$Pm\bar{3}m$ (221)	$Pm\bar{3}m$ (221)
$a$ / pm	418,50(3)	418,38(2)	418,13(2)	418,06(3)
$z$ / c(B)	0,203(2)	0,206(2)	0,203(2)	0,207(3)
$\rho$ / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	4,9124(1)	4,9167(5)	4,9255(6)	4,9281(8)
$V$ / $10^6 \text{ pm}^3$	73,2973(2)	73,2336(8)	73,1031(8)	73,0640(2)

Orientierende thermoelektrische Messungen wurden an mit Hilfe der SPS-Technik kompaktierten Proben durchgeführt. Die selben Pressparameter wie zur Kompaktierung von Europiumhexaborid wurden verwendet. Messungen zur Bestimmung der Seebeck-Koeffizienten und der elektrischen Leitfähigkeiten wurden bis zu einer Temperatur von 1073 K durchgeführt und mit binären  $\text{EuB}_6$  verglichen (Abbildungen 114 und 115).



**Abbildung 114:** Seebeck-Koeffizienten für binäre und ternäre Europiumhexaboride.



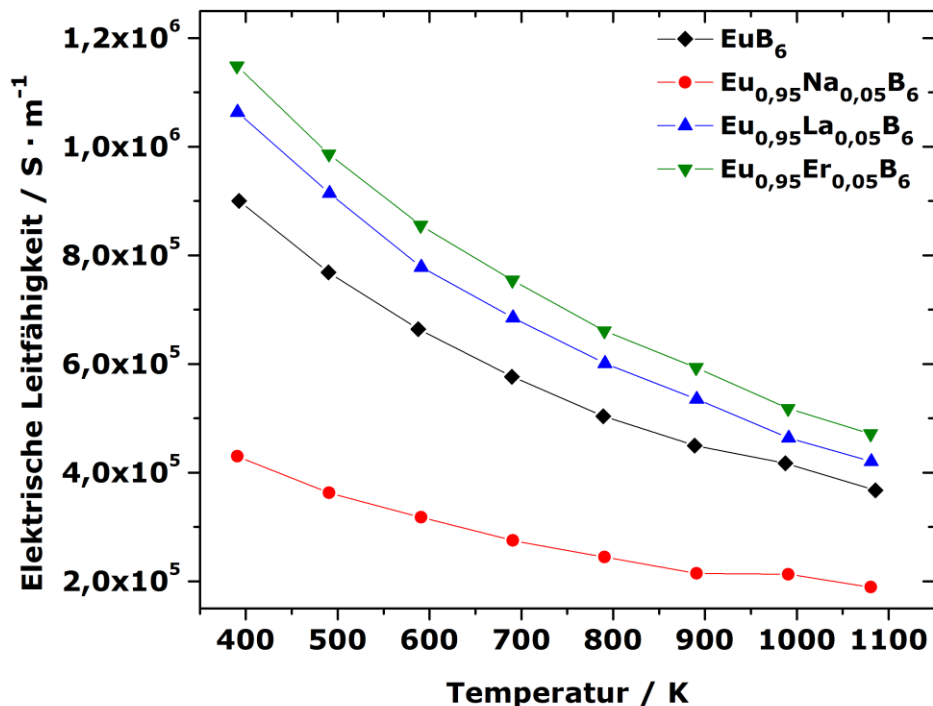


Abbildung 115: Elektrische Leitfähigkeiten für binäre und ternäre Europiumhexaboride.

Abbildung 114 zeigt, dass die Substitution von Europium durch Natrium, Lanthan oder Erbium einen negativen Einfluss auf die Seebeck-Koeffizienten hat. Zwar steigen die Seebeck-Koeffizienten aller drei *n*-leitenden Verbindungen mit zunehmender Temperatur an, zeigen jedoch schlechtere Seebeck-Koeffizienten als reines Europiumhexaborid (bei höheren Temperaturen: Faktor zwei). Die Verbindungen mit den Elementen Lanthan und Erbium weisen höhere elektrische Leitfähigkeiten auf (Abbildung 115) als reines Europiumhexaborid. Dies liegt daran, dass diese beiden Elemente als dreiwertige Metall-Kationen vorliegen und somit ein Elektron mehr für den Ladungstransport bereitstellen, was in einer höheren elektrischen Leitfähigkeit resultiert. Bei dem Alkalimetall Natrium liegt der umgekehrte Fall vor, da Natrium als einwertiges Kation vorliegt. Daher ist es auch nicht verwunderlich, dass die elektrische Leitfähigkeit von  $\text{Eu}_{0,95}\text{Na}_{0,05}\text{B}_6$  deutlich geringer ist als die von  $\text{EuB}_6$ .

Diese ersten Erkenntnisse sind nützlich für eine zukünftige Optimierung der thermoelektrischen Eigenschaften von Europiumhexaborid, da gezeigt werden konnte, dass eine Mischkristall-Bildung mit verschiedenen Elementen möglich ist. Außerdem können somit die physikalischen Eigenschaften beeinflusst werden.

---

## 6. Zusammenfassung und Ausblick

---

Im Rahmen dieser Arbeit konnten auf dem Gebiet der Hexaboride große Fortschritte verzeichnet werden. Hierzu wurden die binären Erdalkalimetallhexaboride von Calcium, Strontium und Barium untersucht und charakterisiert, ebenso wie die Mischkristallreihen  $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{B}_6$ ,  $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{B}_6$  und  $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{B}_6$  (mit  $x = 0, 0,25, 0,5, 0,75$  und  $1$ ). Die Proben wurden phasenrein synthetisiert, mit Rietveld-Methoden analysiert und thermoelektrisch charakterisiert [124]. Es wurden erstmals hochverdichtete Probenkörper via SPS-Techniken hergestellt, an welchen die thermoelektrischen Messungen erfolgten. Eine der Haupteigenschaften war, dass durch die hohe Verdichtung Veränderungen der physikalischen Eigenschaften erzielt werden konnten. Dadurch konnten höhere thermoelektrische Gütewerte  $ZT$  erreicht werden als erwartet, beispielsweise ein Wert von  $0,3$  für Calciumhexaborid bei einer Temperatur von  $1073\text{ K}$ . Dies ist gleichbedeutend mit einer Verbesserung des  $ZT$ -Wertes um  $50\%$  gegenüber früheren Untersuchungen [126]. Die sehr hohe Verdichtung sämtlicher Erdalkalimetallhexaboride, die keramische Charakteristiken aufweist, erfordert hohe Temperaturen, Drücke und lange Haltedauern während des Verdichtungsprozesses. Die entwickelten Protokolle können als Ansatzpunkt für die Entwicklung von Verdichtungsstrategien für andere Materialien verwendet werden.

Neben den Erdalkalimetallhexaboriden wurde auch das Refraktärmaterial  $\text{EuB}_6$  untersucht. Die Synthese erfolge zunächst aus den Elementen, es konnte aber auch eine literaturbekannte Synthese ausgehend von Borcarbid und Europiumoxid [141] so variiert werden, dass es möglich war, Europiumhexaborid-Einkristalle aus einer Borat-Schmelze zu erlangen. Bisher ist in der Literatur keine Methode bekannt, bei der Boride aus Boraten kristallisiert werden können. Das synthetisierte Pulver konnte mittels Röntgenpulverdiffraktometrie und Rietveld-Methoden charakterisiert und zu einem Probenkörper mit einer Verdichtung von  $99\%$  kompaktiert werden. Im Anschluss wurde Europiumhexaborid bis zu einer Temperatur von  $1273\text{ K}$  thermoelektrisch charakterisiert. Es stellte sich heraus, dass durch die hohe elektrische Leitfähigkeit ein thermoelektrischer Gütewert  $ZT$  von  $0,5$  erreicht werden konnte. Sehr beeindruckend ist, dass dieses Material, ebenso wie die Erdalkalimetallhexaboride, bis zu dieser Temperatur noch kein Maximum im Hinblick auf den Gütewert erreicht hat. Auch orientierende Untersuchungen an ternären Verbindungen von Europiumhexaborid mit den Elementen Natrium, Lanthan und Erbium konnten durchgeführt werden.

---

Eine weitere Substanz, welche in der Hexaborid-Struktur kristallisiert, ist Natriumcarbaborid  $\text{NaB}_5\text{C}$ , welches im Rahmen dieser Arbeit synthetisiert und vollständig charakterisiert wurde. Dieses ist das erste Material in dieser Strukturklasse, welches positive Seebeck-Koeffizienten aufweist und somit als potenzielles Gegenstück zu den  $n$ -leitenden Hexaboriden fungieren könnte. Der elektronenpräzise Charakter dieser Verbindung ist für die geringe elektrische Leitfähigkeit verantwortlich, die durch partielle Substitution von Natrium durch andere Elemente oder Bor durch mehr Kohlenstoff optimiert werden könnte. Auch für  $\text{NaB}_5\text{C}$  konnte eine Verdichtungsstrategie entwickelt werden. Die Verdichtung unterlag in diesem speziellen Fall dem Problem, dass das Alkalimetall Natrium bei zu hohen Temperaturen die Carbaborid-Phase verlässt.

Neben Hexaboriden und Carbaboriden wurden im Rahmen dieser Arbeit auch weitere ternäre Systeme wie die Metallboridcarbide untersucht. Dabei wurden die Verbindungen Cer- und Lanthanboridcarbid,  $\text{CeB}_2\text{C}_2$  und  $\text{LaB}_2\text{C}_2$ , phasenrein synthetisiert und erstmals thermoelektrisch bis in den Hochtemperaturbereich charakterisiert. Die beiden Boridcarbide sind metallisch und zeigen sehr hohe elektrische Leitfähigkeiten. Außerdem wurde Calciumboridcarbid  $\text{CaB}_2\text{C}_2$  untersucht, welches in der Literatur als halbleitendes Material beschrieben wird [106]. Dieses konnte jedoch nicht phasenrein gewonnen werden, weshalb die thermoelektrische Charakterisierung dieses Materials noch aussteht. Durch Wahl einer geeigneten Verdichtungsstrategie konnten auch die Metallboridcarbide mit Schichtstrukturen zu hochverdichteten Proben kompaktiert werden.

Für die Synthese von Borcarbid wurden im Rahmen dieser Arbeit molekülchemische Synthesewege beschrieben, mit denen es möglich ist, Precursor-Verbindungen herzustellen, die bei ihrer Pyrolyse Borcarbid freisetzen. Solche "*Single-Source-Precursoren*" sind interessante Ausgangsverbindungen für mögliche neue Metallboridcarbide, die sich von Borcarbid ableiten. Da es nicht möglich war, auf dem molekülchemischen Weg ausreichend Volumenmaterial für die Herstellung eines hochverdichteten Probenkörpers zu erhalten, wurde ein weiterer Zugang zu modifiziertem Borcarbid erprobt, nämlich die Komposit-Bildung zwischen Borcarbid und verschiedenen Metallboriden. Hierbei konnte gezeigt werden, dass ausgewählte thermoelektrische Eigenschaften gegenüber reinem Borcarbid verbessert werden konnten, wie etwa der Seebeck-Koeffizient bei Kompositen, die durch druckloses Sintern hergestellt wurden, oder die elektrische Leitfähigkeit bei Kompositen, die mit Hilfe der SPS-Technik verdichtet wurden. Da Borcarbide und Metallboride zu den am höchsten schmelzenden Materialien gehören, konnten die Komposite jedoch nur unzureichend im Hochfrequenz-

---

Induktionsofen zu dichten Probenkörpern geformt werden. Mit der Spark Plasma Sintering-Technologie gelang es zwar in Einzelfällen hochverdichtete Probenkörper herzustellen, die Komposite lagen jedoch nicht in allen Fällen homogen strukturiert vor. Aufgrund der hohen Härte von Borcarbid, welches bei der Komposit-Bildung die Matrix bildet, konnten mit grobkörnigem Borcarbid keine dichten Probenkörper hergestellt werden. Das Mahlen von Borcarbid führte zu einem hohen Abrieb der verwendeten Werkzeuge. Daher wurde käufliches nanoskaliges Borcarbid mit der ungefähren Zusammensetzung " $B_4C$ " als Ausgangsmaterial verwendet. Dieses ließ sich zwar sehr gut kompaktieren, zeigte aber deutlich schlechtere thermoelektrische Eigenschaften als grobkörniges Borcarbid. Für zukünftige Untersuchungen auf diesem Gebiet muss also weiterhin ein neuer Zugang zu Borcarbiden gefunden werden. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Hexaboride eine sehr interessante Klasse im Bezug auf thermoelektrische Anwendung im Hochtemperaturbereich bilden. Durch geeignete Mischkristallbildung oder die Substitution auf der Boratom-Position kann in Kombination mit der Spark Plasma Sintering-Technologie diese Substanzklasse weiter entwickelt werden und zu thermoelektrisch interessanten Materialien führen. Eine weitere Verringerung der thermischen Leitfähigkeit sollte für Europiumhexaborid erprobt werden. Die in dieser Arbeit erzielten Ergebnisse, vor allem im Hinblick auf die für verschiedene Boride entwickelten Verdichtungsstrategien, können als Grundlage solcher Untersuchungen verwendet werden. Im Rahmen dieser Arbeit wurden Hexaboride, Carbaboride, Metallboridcarbide und Borcarbid-Metallborid-Komposite erfolgreich synthetisiert und verdichtet. Die thermoelektrischen Eigenschaften literaturbekannter Substanzen konnten verbessert und neue Materialien phasenrein synthetisiert werden.

---

## 7. Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

---

<b>Abbildung 1:</b> Thermodiffusionsströme in einem elektrischen Leiter: Grundzustand (oben), Anlegen eines Temperaturgradienten (unten) [7].	5
<b>Abbildung 2:</b> Seebeck-Effekt: Potentialaufbau entlang eines elektrischen Leiters als Folge eines Temperaturgradienten [8].	6
<b>Abbildung 3:</b> Infinitesimal kleiner Ausschnitt der Elektronenbewegung von der Warm- zur Kaltseite eines metallischen Leiters [8].	8
<b>Abbildung 4:</b> schematische Darstellung eines Peltier-Elements mit n- und p-Typ-Halbleitern (eigene Arbeit, erstellt mit [9]).	11
<b>Abbildung 5:</b> Schematische Darstellung verschiedener Materialklassen (erstellt mit [9]), klassifiziert anhand ihrer Bandlücken [13].	16
<b>Abbildung 6:</b> Beispielhafte Arrhenius-Auftragung zur Bestimmung der Bandlücke.	17
<b>Abbildung 7:</b> Wärmetransport entlang eines elektrischen Leiters, der einem Temperaturgefälle unterliegt: $T_1 > T_2$ (erstellt mit [9]).	20
<b>Abbildung 8:</b> Abhängigkeit der thermoelektrischen Eigenschaften von der Ladungsträgerkonzentration eines klassischen Halbleiters (hier: $\text{Ba}_8\text{Ga}_{16-x}\text{Ge}_{30+x}$ ) [23, 24].	29
<b>Abbildung 9:</b> Jonker-Darstellung für Barium-dotiertes Lanthanocuprat $\text{LaCuO}_4$ [26].	30
<b>Abbildung 10:</b> Schematische Darstellung eines thermoelektrischen Generators, welcher aus mehreren kleinen Generatorpaaren aufgebaut ist [7].	32
<b>Abbildung 11:</b> Darstellung eines Carnot-Kreisprozesses [28].	33
<b>Abbildung 12:</b> Schematischer Aufbau einer Schutzgas-Anlage (erstellt mit [9]).	37
<b>Abbildung 13:</b> Schematische Darstellung einer „Glove-Box“ [29].	38
<b>Abbildung 14:</b> Verwendung von Tiegeln im Hochfrequenz-Induktionsofen [30].	42
<b>Abbildung 15:</b> Hochfrequenz-Induktionsofen mit Luftkühlung.	44
<b>Abbildung 16:</b> Schematischer Aufbau des elektrischen Lichtbogenofens [30].	45
<b>Abbildung 17:</b> Abmessungen des wassergekühlten Kupfertiegels [31].	46
<b>Abbildung 18:</b> Verteilung verschiedener Sintertechnologien [33].	48
<b>Abbildung 19:</b> Schematischer Aufbau eines SPS-Experiments [34].	49
<b>Abbildung 20:</b> SPS-Apparatur des Typs Dr. SinterLAB Spark Plasma Sintering System Modell SPS-211Lx der Firma Fuji Electronic Industrial CO., LTD, Japan [35].	52
<b>Abbildung 21:</b> Schematischer Aufbau einer Feinstruktur-Röntgenröhre [38].	56
<b>Abbildung 22:</b> Emission von Röntgenstrahlung [39].	57
<b>Abbildung 23:</b> Beispiel eines Interferenzmusters zwischen zwei benachbarten Atomen [7].	58
<b>Abbildung 24:</b> Geometrische Darstellung des Bragg'schen Gesetzes [39].	59
<b>Abbildung 25:</b> Aufbau nach der Debye-Scherrer-Geometrie (eigene Arbeit, erstellt mit [9]).	60
<b>Abbildung 26:</b> Aufbau eines Rasterelektronenmikroskops [45].	65
<b>Abbildung 27:</b> Detektierbare Signale bei der Rasterelektronenmikroskopie (eigene Arbeit, erstellt mit [9]).	66
<b>Abbildung 28:</b> links: LSR-3 der Firma Linseis Messgeräte GmbH, rechts: ZEM-3M8 der Firma Ulvac Technologies, Inc. [46, 47].	67
<b>Abbildung 29:</b> Aufbau für die van der Pauw-Messmethode (eigene Arbeit, erstellt mit [9]).	68
<b>Abbildung 30:</b> Einbau und Kontaktierung einer quaderförmigen Probe im LSR-3 [46].	70
<b>Abbildung 31:</b> Schematische Darstellung der Probengeometrien für die Messung am LSR-3 und LFA 1600 der Firma Linseis Messgeräte GmbH [46].	70
<b>Abbildung 32:</b> Messschema für die Bestimmung des Seebeck-Koeffizienten [46].	71
<b>Abbildung 33:</b> links: LFA-1600 der Firma Linseis Messgeräte GmbH, rechts: LFA 457 Microflash der Firma Netzsch-Gerätebau GmbH [48, 49].	72
<b>Abbildung 34:</b> Probenträger für Laserflash-Anwendungen [50].	73
<b>Abbildung 35:</b> Messprinzip des LFA-1600 [7].	74
<b>Abbildung 36:</b> Netzsch DSC 404 F1 Pegasus und schematischer Aufbau [55].	76

<b>Abbildung 37:</b> Güterwerte einiger thermoelektrisch interessanter Substanzklassen, links: n-Typ-Thermoelektrika, rechts: p-Typ-Thermoelektrika, [23].	79
<b>Abbildung 38:</b> Thermische Leitfähigkeiten ausgewählter Materialklassen in Abhängigkeit von der Temperatur [23].	81
<b>Abbildung 39:</b> Thermoelektrische Eigenschaften von Thallium-dotiertem PbTe: <b>A:</b> spezifischer elektrischer Widerstand, <b>B:</b> Seebeck-Koeffizient, <b>C:</b> thermische Leitfähigkeit (blau: $Tl_{0,01}Pb_{0,99}Te$ , schwarz: $Tl_{0,02}Pb_{0,98}Te$ ) [2].	82
<b>Abbildung 40:</b> ZT-Werte für PbTe (blau: $Tl_{0,01}Pb_{0,99}Te$ , schwarz: $Tl_{0,02}Pb_{0,98}Te$ , violett: Na-PbTe (Referenz)) [2].	83
<b>Abbildung 41:</b> Seebeck-Koeffizienten für Borcarbide mit unterschiedlichen Zusammensetzungen [80].	86
<b>Abbildung 42:</b> Seebeck-Koeffizienten für unterschiedlich zusammengesetzte Borcarbide [78, 79].	87
<b>Abbildung 43:</b> Z- und ZT-Werte für Borcarbid in Abhängigkeit von der Temperatur [79].	87
<b>Abbildung 44:</b> Elektrische Leitfähigkeiten einiger ausgewählter borreicher Verbindungen [81].	88
<b>Abbildung 45:</b> Elementarzelle von Borcarbid, $B_{13}C_2$ , rot: Boratome, gelb: Kohlenstoffatome.	89
<b>Abbildung 46:</b> Reaktionsschema für die Synthese von $6,6'-(CH_2)_6-(B_{10}H_{13})_2$ .	91
<b>Abbildung 47:</b> Reaktionsmechanismus der Hydroborierung von 1,5-Hexadien.	92
<b>Abbildung 48:</b> $^{11}B$ -NMR-Spektrum von $6,6'-(CH_2)_6-(B_{10}H_{13})_2$ , oben: gesamter Messbereich, unten: Ausschnitt des signifikanten Bereichs.	93
<b>Abbildung 49:</b> Zeichnung von $6,6'-(CH_2)_6-(B_{10}H_{13})_2$ [91].	94
<b>Abbildung 50:</b> Röntgenpulverdiffraktogramme nach den verschiedenen Temperatur-Schritten (schwarz: Schritt 1 (400 °C), rot: Schritt 2 (1100 °C), orange: Schritt 3 (1300 °C), grün: Referenz $B_{13}C_2$ [86]).	96
<b>Abbildung 51:</b> Röntgenpulverdiffraktogramm der an Luft pyrolysierten und anschließend thermisch behandelten Probe von $6,6'-(CH_2)_6-(B_{10}H_{13})_2$ .	97
<b>Abbildung 52:</b> Reaktionsschema für die Synthese von $(CH_3)_2Si-(6-(CH_2)_3-B_{10}H_{13})_2$ .	98
<b>Abbildung 53:</b> $^{11}B$ -NMR-Spektrum von $(CH_3)_2Si-(6-(CH_2)_3-B_{10}H_{13})_2$ , oben: gesamter Messbereich, unten: Ausschnitt des signifikanten Bereichs.	100
<b>Abbildung 54:</b> Röntgenpulverdiffraktogramm der an Luft pyrolysierten und anschließend thermisch behandelten Probe von $(CH_3)_2Si-(6-(CH_2)_3-B_{10}H_{13})_2$ .	101
<b>Abbildung 55:</b> Röntgenpulverdiffraktogramme der Borcarbid-Metallborid-Komposite nach drucklosem Sintern bei 2400 °C.	105
<b>Abbildung 56:</b> Rietveld-Anpassung von $B_{13}C_2$ und $DyB_4$ : schwarz: Messung, rot: Anpassung nach den Modellen [86, 95], blau: Differenzkurve.	107
<b>Abbildung 57:</b> Seebeck-Koeffizienten der drucklos gesinterten Borcarbid-Metallborid-Komposite.	108
<b>Abbildung 58:</b> Elektrische Leitfähigkeiten der drucklos gesinterten Borcarbid-Metallborid-Komposite.	110
<b>Abbildung 59:</b> Berechneter „Power Factor“ der drucklos gesinterten Borcarbid-Metallborid-Komposite.	110
<b>Abbildung 60:</b> Pressvorgang für Borcarbide und Borcarbid-Metallborid-Komposite, grün: Verlauf des Stempelwegs, blau: Verlauf der Drucks (Kraft) und rot: Verlauf der Temperatur.	114
<b>Abbildung 61:</b> Seebeck-Koeffizienten von Borcarbid.	115
<b>Abbildung 62:</b> Elektrische Leitfähigkeiten von Borcarbid.	117
<b>Abbildung 63:</b> Seebeck-Koeffizienten von Borcarbid-Lanthanhexaborid-Kompositen.	118
<b>Abbildung 64:</b> Elektrische Leitfähigkeiten von Borcarbid-Lanthanhexaborid-Kompositen.	120
<b>Abbildung 65:</b> Seebeck-Koeffizienten von Borcarbid-Calciumhexaborid-Kompositen.	121
<b>Abbildung 66:</b> Elektrische Leitfähigkeiten von Borcarbid-Calciumhexaborid-Kompositen.	122
<b>Abbildung 67:</b> Seebeck-Koeffizienten von Borcarbid-Hafniumdiborid-Kompositen.	123
<b>Abbildung 68:</b> Elektrische Leitfähigkeiten von Borcarbid-Hafniumdiborid-Kompositen.	124
<b>Abbildung 69:</b> Anordnung der Bor- und Kohlenstoffatome innerhalb der Vier- und Achtringe der Schichtstruktur (schwarz: Boratome, weiss: Kohlenstoffatome), links: A, rechts: B [106].	126
<b>Abbildung 70:</b> Elementarzelle von $LaB_2C_2$ , rot: Boratome, gelb: Kohlenstoffatome, blau: Lanthanatome [112].	128
<b>Abbildung 71:</b> Elementarzelle von $CeB_2C_2$ , rot: Boratome, gelb: Kohlenstoffatome, blau: Ceratome [108].	129



<b>Abbildung 72:</b> Elementarzelle von $\text{CaB}_2\text{C}_2$ , rot: Boratome, gelb: Kohlenstoffatome, blau: Calciumatome [106].	129
<b>Abbildung 73:</b> Rietveld-Anpassungen von $\text{CeB}_2\text{C}_2$ (unten) und $\text{LaB}_2\text{C}_2$ (oben), schwarz: experimentelle Daten, rot: berechnete Kurve, blau: Differenzkurve [108, 109].	133
<b>Abbildung 74:</b> Thermoelektrische Eigenschaften von $\text{CeB}_2\text{C}_2$ und $\text{LaB}_2\text{C}_2$ , oben: Temperaturleitfähigkeit, Mitte: Seebeck-Koeffizient, unten: elektrische Leitfähigkeit.	135
<b>Abbildung 75:</b> Rietveld-Anpassung von $\text{CaB}_2\text{C}_2$ , schwarz: experimentelle Daten, rot: berechnete Kurve, blau: Differenzkurve [106].	138
<b>Abbildung 76:</b> Kubische Kristallstruktur von $\text{NaB}_5\text{C}$ : blau: Natriumatom, rot: Boratome, gelb: Kohlenstoffatome [119, 120].	141
<b>Abbildung 77:</b> Rietveld-Verfeinerung von $\text{NaB}_5\text{C}$ , schwarz: experimentelle Daten, rot: berechnete Kurve, blau: Differenzkurve [120].	144
<b>Abbildung 78:</b> Pyknometrisch bestimmte Dichte von $\text{NaB}_5\text{C}$ über zehn Messzyklen.	145
<b>Abbildung 79:</b> Thermoelektrische Eigenschaften von $\text{NaB}_5\text{C}$ , oben: Temperaturleitfähigkeit, Mitte: Seebeck-Koeffizient, unten: elektrische Leitfähigkeit.	147
<b>Abbildung 80:</b> Thermoelektrische Eigenschaften einiger ausgewählter Hexaboride [81].	149
<b>Abbildung 81:</b> Elektrische Leitfähigkeiten und Seebeck-Koeffizienten für die Mischkristallreihe $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{B}_6$ [126].	150
<b>Abbildung 82:</b> Wärmeleitfähigkeiten und thermoelektrische Gütewerte für die Mischkristallreihe $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{B}_6$ [126].	150
<b>Abbildung 83:</b> Rietveld-Anpassungen für die binären Erdalkalimetallhexaboride $\text{CaB}_6$ (unten), $\text{SrB}_6$ (Mitte) und $\text{BaB}_6$ (oben), schwarz: experimentelle Daten, rot: berechnete Kurve, blau: Differenzkurve [116].	154
<b>Abbildung 84:</b> Rietveld-Anpassungen der ternären Erdalkalimetallhexaboride $\text{Ca}_{0,25}\text{Sr}_{0,75}\text{B}_6$ (unten), $\text{Ca}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{B}_6$ (Mitte) und $\text{Ca}_{0,75}\text{Sr}_{0,25}\text{B}_6$ (oben), schwarz: experimentelle Daten, rot: berechnete Kurve, blau: Differenzkurve [116].	157
<b>Abbildung 85:</b> Auftragung der Gitterparameter $a$ gegen den Calcium-Gehalt der Mischkristall $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{B}_6$ .	158
<b>Abbildung 86:</b> Rietveld-Anpassungen der ternären Erdalkalimetallhexaboride $\text{Ca}_{0,25}\text{Ba}_{0,75}\text{B}_6$ (unten), $\text{Ca}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{B}_6$ (Mitte) und $\text{Ca}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{B}_6$ (oben), schwarz: experimentelle Daten, rot: berechnete Kurve, blau: Differenzkurve [116].	159
<b>Abbildung 87:</b> Auftragung der Gitterparameter $a$ gegen den Calcium-Gehalt der Mischkristalle $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{B}_6$ .	160
<b>Abbildung 88:</b> Rietveld-Anpassungen der ternären Erdalkalimetallhexaboride $\text{Sr}_{0,25}\text{Ba}_{0,75}\text{B}_6$ (unten), $\text{Sr}_{0,5}\text{Ba}_{0,5}\text{B}_6$ (Mitte) und $\text{Sr}_{0,75}\text{Ba}_{0,25}\text{B}_6$ (oben), schwarz: experimentelle Daten, rot: berechnete Kurve, blau: Differenzkurve [116].	161
<b>Abbildung 89:</b> Auftragung der Gitterparameter $a$ gegen den Strontium-Gehalt der Mischkristalle $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{B}_6$ .	162
<b>Abbildung 90:</b> Verschiebung der Lage des (111)-Reflexes für die Mischkristallreihe $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{B}_6$ , rot: $x = 0$ , orange: $x = 0,25$ , grün: $x = 0,5$ , blau: $x = 0,75$ und schwarz: $x = 1$ .	163
<b>Abbildung 91:</b> Messung der Seebeck-Koeffizienten von binären und ternären Erdalkalimetallhexaboriden: unten: System $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{B}_6$ , Mitte: $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{B}_6$ und oben: $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{B}_6$ .	166
<b>Abbildung 92:</b> Messung der elektrischen Leitfähigkeiten von binären und ternären Erdalkalimetallhexaboriden: unten: System $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{B}_6$ , Mitte: $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{B}_6$ und oben: $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{B}_6$ .	167
<b>Abbildung 93:</b> Jonker-Darstellung für alle Erdalkalimetallhexaborid-Mischkristalle.	169
<b>Abbildung 94:</b> Temperaturleitfähigkeiten der Erdalkalimetallhexaboride.	170
<b>Abbildung 95:</b> Spezifische Wärmen der Erdalkalimetallhexaboride.	171
<b>Abbildung 96:</b> Spezifische Wärmen für alle binären Erdalkalimetallhexaboride und Vergleich mit der Laserflash-Methode.	172
<b>Abbildung 97:</b> Wärmeleitfähigkeiten der Erdalkalimetallhexaboride.	173
<b>Abbildung 98:</b> Thermoelektrische Gütewerte der binären und ternären Erdalkalimetallhexaboride: unten: System $\text{Ca}_x\text{Sr}_{1-x}\text{B}_6$ , Mitte: $\text{Ca}_x\text{Ba}_{1-x}\text{B}_6$ und oben: $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{B}_6$ .	175

<b>Abbildung 99:</b> Struktur von Europiumhexaborid, rot: Boratome, blau: Europiumatom. ....	177
<b>Abbildung 100:</b> Seebeck-Koeffizienten von $\text{Eu}_{1-x}\text{La}_x\text{B}_6$ -Mischkristallen, $x = 0$ entspricht reinem $\text{EuB}_6$ [140]. ....	178
<b>Abbildung 101:</b> Pulverdiffraktogramm von Europiumhexaborid, schwarz: experimentelle Daten, rot: berechnete Kurve, blau: Differenzkurve [142, 143]. ....	181
<b>Abbildung 102:</b> Hochtemperatur-Röntgenpulverdiffraktogramme von $\text{EuB}_6$ , Temperaturbereich von 323 bis 1073 K, gemessen in 50 K-Schritten. ....	183
<b>Abbildung 103:</b> Digitalmikroskopische Aufnahme der gelben Schicht auf der Oberfläche des Bornitridtiegels (200-fache Vergrößerung). ....	184
<b>Abbildung 104:</b> Digitalmikroskopische Aufnahme der Oberfläche des Bornitridtiegels nach dem Waschen (200-fache Vergrößerung). ....	185
<b>Abbildung 105:</b> Rastermikroskopische Aufnahme von $\text{EuB}_6$ -Kristallen. ....	186
<b>Abbildung 106:</b> Dichte von Europiumhexaborid. ....	187
<b>Abbildung 107:</b> Seebeck-Koeffizienten von Europiumhexaborid. ....	188
<b>Abbildung 108:</b> Elektrische Leitfähigkeiten von Europiumhexaborid. ....	189
<b>Abbildung 109:</b> Temperaturleitfähigkeiten von Europiumhexaborid. ....	190
<b>Abbildung 110:</b> Spezifische Wärmen von Europiumhexaborid. ....	191
<b>Abbildung 111:</b> Wärmeleitfähigkeiten von Europiumhexaborid. ....	192
<b>Abbildung 112:</b> Thermoelektrische Gütewerte $ZT$ für Europiumhexaborid. ....	193
<b>Abbildung 113:</b> Diffraktogramme ternärer Verbindungen des Europiumhexaborids, schwarz: experimentelle Daten, rot: berechnete Kurve, blau: Differenzkurve, oben: $\text{Eu}_{0,95}\text{Na}_{0,05}\text{B}_6$ , Mitte: $\text{Eu}_{0,95}\text{La}_{0,05}\text{B}_6$ , unten: $\text{Eu}_{0,95}\text{Er}_{0,05}\text{B}_6$ , auf Basis des Strukturmodells von $\text{EuB}_6$ [142, 143]. ....	194
<b>Abbildung 114:</b> Seebeck-Koeffizienten für binäre und ternäre Europiumhexaboride. ....	195
<b>Abbildung 115:</b> Elektrische Leitfähigkeiten für binäre und ternäre Europiumhexaboride. ....	196
<b>Tabelle 1:</b> Seebeck-Koeffizienten von ausgewählten Metallen [8]. ....	8
<b>Tabelle 2:</b> Molare Wärmekapazitäten von ausgewählten Metallen. ....	24
<b>Tabelle 3:</b> Thermoelektrische Wirkungsgrade einiger ausgewählter Materialien [4]. ....	34
<b>Tabelle 4:</b> Leistungsdichten ausgewählter Wärmeübertragungsmechanismen. ....	40
<b>Tabelle 5:</b> Betriebsparameter des Hochfrequenz-Generators. ....	40
<b>Tabelle 6:</b> Einwaagen für die Synthese von $6,6'-(\text{CH}_2)_6-(\text{B}_{10}\text{H}_{13})_2$ . ....	91
<b>Tabelle 7:</b> Chemische Verschiebungen für $6,6'-(\text{CH}_2)_6-(\text{B}_{10}\text{H}_{13})_2$ im Vergleich mit Literaturdaten [91]. ...	94
<b>Tabelle 8:</b> Einwaagen für die Synthese von $(\text{CH}_3)_2\text{Si}-(6-(\text{CH}_2)_3-\text{B}_{10}\text{H}_{13})_2$ . ....	98
<b>Tabelle 9:</b> Chemische Verschiebungen für $(\text{CH}_3)_2\text{Si}-(6-(\text{CH}_2)_3-\text{B}_{10}\text{H}_{13})_2$ im Vergleich mit Literaturdaten [91]. ....	100
<b>Tabelle 10:</b> Einwaagen für die Darstellung der Borcarbid-Metallborid-Komposite durch druckloses Sintern. ....	103
<b>Tabelle 11:</b> Gitterparameter und Gütewerte der Rietveld-Anpassung von $\text{B}_{13}\text{C}_2$ und $\text{DyB}_4$ im Vergleich mit [86, 95]. ....	107
<b>Tabelle 12:</b> Ansätze für die Verdichtungen von Borcarbid-Metallborid-Kompositen. ....	111
<b>Tabelle 13:</b> Einwaagen und Mengenverhältnisse für die Synthese von $\text{CeB}_2\text{C}_2$ und $\text{LaB}_2\text{C}_2$ . ....	131
<b>Tabelle 14:</b> Parameter der Rietveld-Anpassung von $\text{CeB}_2\text{C}_2$ . ....	132
<b>Tabelle 15:</b> Parameter der Rietveld-Anpassung von $\text{LaB}_2\text{C}_2$ . ....	132
<b>Tabelle 16:</b> Einwaagen und Mengenverhältnisse für die Synthese von $\text{CaB}_2\text{C}_2$ . ....	137
<b>Tabelle 17:</b> Parameter der Rietveld-Anpassung von $\text{CaB}_2\text{C}_2$ . ....	139
<b>Tabelle 18:</b> Bor-Bor-Bindungslängen ausgewählter Hexaboride [118]. ....	140
<b>Tabelle 19:</b> Einwaagen und Mengenerhältnisse für die Synthese von $\text{NaB}_5\text{C}$ . ....	142
<b>Tabelle 20:</b> Parameter der Rietveld-Verfeinerung von $\text{NaB}_5\text{C}$ . ....	143
<b>Tabelle 21:</b> Einwaagen und Mengenverhältnisse für die Synthese ausgewählter Hexaboride. ....	151
<b>Tabelle 22:</b> Temperaturplateaus für die Synthese verschiedener binärer und ternärer Erdalkalimetallhexaboride. ....	152



---

<b>Tabelle 23:</b> Daten der Strukturverfeinerungen für die Erdalkalimetallhexaboride der Zusammensetzung $(M^1)_x(M^2)_{1-x}B_6$ ( $M^1/M^2 = Ca, Sr, Ba$ ).....	155
<b>Tabelle 24:</b> Isotrop verfeinerte Auslenkungsparameter $B_{iso}$ für die Erdalkalimetallhexaboride der Zusammensetzung $(M^1)_x(M^2)_{1-x}B_6$ ( $M^1/M^2 = Ca, Sr, Ba$ ). ....	155
<b>Tabelle 25:</b> Seebeck-Koeffizienten von ausgewählten Erdalkalimetallhexaboriden der Zusammensetzung $(M^1)_x(M^2)_{1-x}B_6$ ( $M^1/M^2 = Ca, Sr, Ba$ ) im Vergleich mit Literatur-Werten (1073 K) [126]. ....	165
<b>Tabelle 26:</b> Wärmeleitfähigkeiten bei 1073 K von ausgewählten Erdalkalimetallhexaboriden der Zusammensetzung $(M^1)_x(M^2)_{1-x}B_6$ ( $M^1, M^2 = Ca, Sr$ ) [126]. ....	173
<b>Tabelle 27:</b> Wärmeleitfähigkeiten von binären Erdalkalimetallhexaboriden (LF = Laserflash-Methode, DSC = Dynamische Differenzkalorimetrie). ....	174
<b>Tabelle 28:</b> Einwaagen und Mengenverhältnisse für die Synthese von $EuB_6$ . ....	179
<b>Tabelle 29:</b> Einwaagen und Mengenverhältnisse für die Synthese von $EuB_6$ . ....	180
<b>Tabelle 30:</b> Ergebnis der Rietveld-Verfeinerung der Struktur von $EuB_6$ . ....	181
<b>Tabelle 31:</b> Ergebnisse der Rietveld-Verfeinerungen von $Eu_{0,95}Na_{0,05}B_6$ , $Eu_{0,95}La_{0,05}B_6$ und $Eu_{0,95}Er_{0,05}B_6$ . ....	195

---

## 8. Literaturverzeichnis

---

1. Iden, R., Keßenrich, E., Wohlleben, W. und Wullkopf, U., *Chem. Ing. Tech.* , 80, 1701-1705, **2008**.
2. Heremans, J. P., Jovovic, V., Toberer, E. S., Saramat, A., Kurosaki, K., Charoenphakdee, A., Yamanaka, S. und Snyder, G. J., *Science*, 321, 554-557, **2008**.
3. Sootsman, J. R., Chung, D. Y. und Kanatzidis, M. G., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 48, 8616-8639, **2009**.
4. Tritt, T. M. und Subramanian, M. A., *MRS Bull.*, 31, 188-198, **2006**.
5. Schierle-Arndt, K. und Hermes, W., *Chem. Unserer Zeit*, 47, 92-101, **2013**.
6. Seebeck, T. J., *Ann. Phys.*, 82, 253-286, **1826**.
7. Stober, F., *Dissertation, TU Darmstadt*, **2012**.
8. Kasap, S., *Thermoelectric Effects in Metals: Thermocouples, Web-Materials, Canada, custom published e-book Auflage*, **2001**.
9. *Microsoft Office 2007, PowerPoint*, **2007**.
10. Drude, P., *Ann. Phys.*, 306, 566-613, **1900**.
11. Drude, P., *Phys. Zeitschrift*, 1, 161-165, **1900**.
12. Sommerfeld, A. und Bethe, H., *Handbuch der Physik*, Springer Verlag, Heidelberg, 24-2, 333-622, **1933**.
13. Holleman, A. F. und Wiberg, E., *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, Walter de Gruyter Verlag, Berlin, **1995**.
14. Goldsmid, H. J. und Sharp, J. W., *J. Electronic Mater.*, 28, 869-872, **1999**.
15. Gürsoy, M., *Master-Thesis, TU Darmstadt*, **2011**.
16. Petit, A.-T. und Dulong, P.-L., *Ann. Chim. Phys.*, 10, 395-413, **1819**.
17. Binder, H. H., *Lexikon der chemischen Elemente*, S. Hirzel Verlag, Stuttgart, **1999**.
18. Altenkirch, E., *Absorptions-Kältemaschinen*, VEB Verlag Technik, Berlin, **1954**.
19. Wiedemann, G. und Franz, R., *Ann. Phys.*, 165, Nr.8, 497-531, **1853**.
20. Slack, G., *Handbook of Thermoelectrics*, CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 407, **1995**.
21. Rowe, D. M., *Thermoelectric Handbook - Macro to Nano*, CRC Press, Boca Raton, FL, USA, 1. Auflage, **2006**.
22. Zeier, W., Panthöfer, M., Janek, J. und Tremel, W., *Chem. Unserer Zeit*, 45, 188-200, **2011**.
23. Snyder, G. J. und Toberer, E. S., *Nature Mater.*, 7, 105-114, **2008**.

- 
24. Toberer, E. S., May, A. F. und Snyder, G. J., *Chem. Mater.*, 22, 624-634, **2010**.
  25. Jonker, G., *Philips Res. Rep.*, 23, 131-8, **1968**.
  26. Zhu, Q., Hopper, E. M., Ingram, B. J. und Mason, T. O., *J. Am. Ceram. Soc.*, 94, 187-193, **2011**.
  27. Kunze, J. und Stimming, U., *Angew. Chem.*, 121, 9394-9401, **2009**.
  28. Vogel, H., *Gerthsen Physik*, 18. Aufl., Springer, Berlin, **1999**.
  29. M. Braun Inertgas-Systeme GmbH, LABstar, *Inert Gas Glovebox Workstation Manual*.
  30. Google SketchUp Version 8.0.14346, **2010**.
  31. Frotscher, M., *Dissertation, TU Darmstadt*, **2008**.
  32. Kieback, B. und Trapp, J., *Pulvermetallurgie in Wissenschaft und Praxis*, Band 27, 47-75, **2011**.
  33. Orrù, R., Licheri, R., Locci, A. M., Cincotti, A. und Cao, G., *Mat. Sci. Eng. R* 63, 127-287, **2009**.
  34. Guillon, O., Gonzalez-Julian, J., Dargatz, B., Kessel, T., Schierning, G., Räthel, J. und Herrmann, M., *Adv. Eng. Mat.*, **2014**.
  35. Reitz, A., *Bachelor-Thesis, TU Darmstadt*, **2013**.
  36. Hesse, M., Meier, H. und Zeeh, B., *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*. 7. Aufl., Georg Thieme Verlag, Stuttgart, **2005**.
  37. Gürsoy, M., *Bachelor-Thesis, TU Darmstadt*, **2009**.
  38. Spieß, L., Teichert, G., Schwarzer, R., Behnken, H. und Genzel, C., *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*, Vieweg+Teubner Verlag / GWV Fachverlage GmbH, Wiesbaden, **2009**.
  39. Hord, R., *Dissertation, TU Darmstadt*, **2014**.
  40. International Centre for Diffraction Data, PDF-2 Release 2001 Sets 1-51plus 70-89, **2011**.
  41. STOE Powder Diffraction System, WinXPOW, **2001**.
  42. Programm Topas 4.2, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany, **2009**.
  43. Toby, B. H., *Powder Diffr.*, 21, 67-70, **2006**.
  44. Young, R. A., *The Rietveld Method*, Oxford University Press, Oxford, 5, 1-38, **1993**.
  45. <http://www.ammrf.org.au/myscope/sem/practice/principles/layout.php#detail>, **13.11.2014**.
  46. Linseis Messgeräte GmbH, LSR-3\_Seebeck\_Resistivity\_01, *Materials Brochure*.
  47. ULVAC Materials Brochure, ULVAC Technologies, Inc., 978.686.7550.

- 
48. Linseis Messgeräte GmbH, *Laserflash\_LFA\_1000\_ENG\_01*, Materials Brochure.
  49. Netzsch-Gerätebau GmbH, *LFA457\_D\_1013*, Materials Brochure.
  50. <http://www.netzsch-thermal-analysis.com/de/produkte-loesungen/waerme-und-temperatur-leitfaehigkeitsbestimmung/lfa-457-microflash.html#!tabs/zubehoer>, **08.01.2015**.
  51. Clark III, L. und Taylor, R., *J. Appl. Phys.*, 46, 714-719, **1975**.
  52. Cowan, R. D., *J. Appl. Phys.*, 34, 926-927, **1963**.
  53. Parker, W., Jenkins, R., Butler, C. und Abbott, G., *J. Appl. Phys.*, 32, 1679-1684, **1961**.
  54. Taylor, R. und Clark, L., *High Temp. High Pressures*, 6, 65-72, **1974**.
  55. Netzsch-Gerätebau GmbH, *DSC\_404\_F1\_F3\_D\_0613*, Materials Brochure.
  56. Herring, C., *Phys. Rev.*, 96, 1163, **1954**.
  57. Cusack, N. und Kendall, P., *P. Phys. Soc.*, 72, 898, **1958**.
  58. Kanatzidis, M. G., *Chem. Mater.*, 22, 648-659, **2009**.
  59. Nolas, G., Morelli, D. und Tritt, T. M., *Annu. Rev. Mater. Sci.*, 29, 89-116, **1999**.
  60. Morelli, D., Caillat, T., Fleurial, J.-P., Borshchevsky, A., Vandersande, J., Chen, B. und Uher, C., *Phys. Rev. B*, 51, 9622, **1995**.
  61. Sales, B., Mandrus, D. und Williams, R. K., *Science*, 272, 1325-1328, **1996**.
  62. Kuznetsov, V., Kuznetsova, L., Kaliazin, A. und Rowe, D., *J. Appl. Phys.*, 87, 7871-7875, **2000**.
  63. Blake, N. P., Mo, L., Kresse, G. und Metiu, H., *J. Chem. Phys.*, 111, 3133-3144, **1999**.
  64. Kleinke, H., *Chem. Mater.*, 22, 604-611, **2009**.
  65. Nolas, G., Cohn, J., Slack, G. und Schujman, S., *Appl. Phys. Lett.*, 73, 178-180, **1998**.
  66. Gelbstein, Y., Tal, N., Yarmek, A., Rosenberg, Y., Dariel, M. P., Ouardi, S., Balke, B., Felser, C. und Köhne, M., *J. Mater. Res.*, 26, 1919-1924, **2011**.
  67. Birkel, C. S., Douglas, J. E., Lettiere, B. R., Seward, G., Verma, N., Zhang, Y., Pollock, T. M., Seshadri, R. und Stucky, G. D., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15, 6990-6997, **2013**.
  68. Katsuyama, S., Matsuo, R. und Ito, M., *J. Alloy. Compd.*, 428, 262-267, **2007**.
  69. Yu, C., Zhu, T.-J., Shi, R.-Z., Zhang, Y., Zhao, X.-B. und He, J., *Acta Mater.*, 57, 2757-2764, **2009**.
  70. Gascoin, F., Ottensmann, S., Stark, D., Haïle, S. M. und Snyder, G. J., *Adv. Funct. Mater.*, 15, 1860-1864, **2005**.


- 
71. Snyder, G. J., Christensen, M., Nishibori, E., Caillat, T. und Iversen, B. B., *Nature Mater.*, 3, 458-463, **2004**.
  72. Brown, S. R., Kauzlarich, S. M., Gascoin, F. und Snyder, G. J., *Chem. Mater.*, 18, 1873-1877, **2006**.
  73. Kauzlarich, S. M., Brown, S. R. und Snyder, G. J., *Dalton Trans.*, 2099-2107, **2007**.
  74. Uvarov, C. A., Ortega-Alvarez, F. und Kauzlarich, S. M., *Inorg. Chem.*, 51, 7617-7624, **2012**.
  75. Cox, C. A., Toberer, E. S., Levchenko, A. A., Brown, S. R., Snyder, G. J., Navrotsky, A. und Kauzlarich, S. M., *Chem. Mater.*, 21, 1354-1360, **2009**.
  76. Rauscher, J. F., Cox, C. A., Yi, T., Beavers, C. M., Klavins, P., Toberer, E. S., Snyder, G. J. und Kauzlarich, S. M., *Dalton Trans.*, 39, 1055-1062, **2010**.
  77. Wood, C., *Rep. Prog. Phys.*, 51, 459-539, **1988**.
  78. Werheit, H., *Mat. Sci. Eng. B*, 29, 228-232, **1995**.
  79. Werheit, H., *Int. Conf. Thermoelectr.*, 25th, 159-163, **2006**.
  80. Bouchacourt, M. und Thevenot, F., *J. Mater. Sci.*, 20, 1237-1247, **1985**.
  81. Takeda, M., Fukuda, T., Domingo, F. und Miura, T., *J. Solid State Chem.*, 177, 471-475, **2004**.
  82. Liu, C., *Mater. Lett.*, 49, 308-312, **2001**.
  83. Mori, T. und Tanaka, T., *J. Solid State Chem.*, 179, 2889-2894, **2006**.
  84. Mori, T. und Nishimura, T., *J. Solid State Chem.*, 179, 2908-2915, **2006**.
  85. Mori, T., Nishimura, T., Schnelle, W., Burkhardt, U. und Grin, Y., *Dalton Trans.*, 43, 15048-15054, **2014**.
  86. Will, G. und Kossobutzki, K., *J. Less.-Common Met.*, 47, 43-48, **1976**.
  87. Kroke, E., Völger, K. W., Klonczynski, A. und Riedel, R., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 40, 1698-1700, **2001**.
  88. Kroke, E., Riedel, R. und Völger, K. W., *Chem. Mater.*, 15, 755-764, **2003**.
  89. Pender, M. J., Wideman, T., Carroll, P. J. und Sneddon, L. G., *J. Am. Chem. Soc.*, 120, 9108-9109, **1998**.
  90. Pender, M. J. und Sneddon, L. G., *Chem. Mater.*, 12, 280-283, **2000**.
  91. Pender, M. J., Carroll, P. J. und Sneddon, L. G., *J. Am. Chem. Soc.*, 123, 12222-12231, **2001**.

- 
92. Pender, M. J., Forsthoefel, K. M. und Sneddon, L. G., *Pure Appl. Chem.*, 75, 1287-1294, **2003**.
93. Kwei, G. H. und Morosin, B., *J. Phys. Chem.*, 100, 8031-8039, **1996**.
94. Hannam, A. und Shaffer, P., *J. Appl. Crystallogr.*, 2, 45-48, **1969**.
95. Will, G. und Schäfer, W., *Z. Kristallogr.*, 144, 217-225, **1976**.
96. Zalkin, A. und Templeton, D., *Acta Crystallogr.*, 6, 269-272, **1953**.
97. Zhuravlev, N. und Stepanova, A., *Sov. Phys.-Cryst*, 3, 76-77, **1958**.
98. Norton, J., Blumenthal, H. und Sindeband, S., *Structure of Diborides of Titanium, Zirconium, Columbium, Tantalum, and Vanadium, Massachusetts Inst. of Tech.*, **1952**.
99. Post, B., Glaser, F. W. und Moskowitz, D., *Acta Metall. Mater.*, 2, 20-25, **1954**.
100. Post, B. und Glaser, F. W., *J. Chem. Phys.*, 20, 1050-1051, **1952**.
101. Lepakova, O., Raskolenko, L. und Maksimov, Y. M., *Inorg. Chem.*, 36, 568-575, **2000**.
102. Frotscher, M., Klein, W., Bauer, J., Fang, C. M., Halet, J. F., Senyshyn, A., Baetz, C. und Albert, B., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 633, 2626-2630, **2007**.
103. Mercurio, J. P., Etourneau, J., Naslain, R., Hagenmuller, P. und Goodenough, J. B., *J. Solid State Chem.*, 9, 37-47, **1974**.
104. Takeda, M., Kurita, Y., Yokoyama, K., Miura, T., Suzuki, T., Suematsu, H., Jiang, W. und Yatsui, K., *Mater. Res. Soc. Symp. Proc.*, 793, 219-224, **2004**.
105. Rocquefelte, X., Bouleffel, S. E., Ben Yahia, M., Bauer, J., Saillard, J. Y. und Halet, J. F., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 44, 7542-7545, **2005**.
106. Albert, B. und Schmitt, K., *Inorg. Chem.*, 38, 6159-6163, **1999**.
107. Onimaru, T., Onodera, H., Ohoyama, K., Yamauchi, H. und Yamaguchi, Y., *J. Phys. Soc. Jpn.*, 68, 2287-2291, **1999**.
108. van Duijn, J., Suzuki, K. und Attfield, J. P., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39, 365-366, **2000**.
109. Bauer, J. und Bars, O., *Acta Crystallogr.*, B36, 1540-1544, **1980**.
110. Breant, T., Pensec, D., Bauer, J. und Debuigne, J., *Acad. Sci. Paris*, 287, 261-264, **1978**.
111. Burdett, J. K., Canadell, E. und Hughbanks, T., *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 3971-3976, **1986**.
112. Cenxual, K., Gelato, L. M., Penzo, M. und Parthé, E., *Acta Crystallogr.*, B47, 433-439, **1991**.
113. Ohoyama, K., Kaneko, K., Indoh, K., Yamauchi, H., Tobo, A., Onodera, H. und Yamaguchi, Y., *J. Phys. Soc. Jpn.*, 70, 3291-3295, **2001**.

- 
114. Sakai, T., Adachi, G. und Shiokawa, J., *Solid State Commun.*, 40, 445-449, **1981**.
  115. Gürsoy, M., Hempel, S., Reitz, A., Hofmann, K. und Albert, B., *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 640, 2714-2716, **2014**.
  116. von Stackelberg, M. und Neumann, F., *Z. Phys. Chem. B*, 19, 314, **1932**.
  117. Longuet-Higgins, H. C. und de Roberts, V., *M. Proc. R. Soc. London, Ser. A*, 224, 336, **1954**.
  118. Schmitt, K., Stückl, C., Ripplinger, H. und Albert, B., *Solid State Sci.*, 3, 321-327, **2001**.
  119. Albert, B. und Schmitt, K., *Chem. Commun.*, 2373-2374, **1998**.
  120. Albert, B. und Schmitt, K., *Chem. Mater.*, 11, 3406-3409, **1999**.
  121. Hempel, S., *Bachelor-Thesis, TU Darmstadt*, **2014**.
  122. Schmitt, K., *Dissertation, Justus-Liebig-Universität Gießen*, **2000**.
  123. Morito, H., Anzai, J., Kimura, T., Yamada, T. und Yamane, H., *Int. Conf. Thermoelectr.*, 32nd, **2013**.
  124. Gürsoy, M., Takeda, M. und Albert, B., *J. Solid State Chem.*, 221, 191-195, **2015**.
  125. Maruyama, S., Prytuliak, A., Miyazaki, Y., Hayashi, K., Kajitani, T. und Mori, T., *J. Appl. Phys.*, 115, **2014**.
  126. Takeda, M., Terui, M., Takahashi, N. und Ueda, N., *J. Solid State Chem.*, 179, 2823-2826, **2006**.
  127. Takeda, M., Fukuda, T. und Miura, T., *Int. Conf. Thermoelectr.*, 21st, 173-176, **2002**.
  128. Takeda, M., Fukuda, T. und Kurita, Y., *Int. Conf. Thermoelectr.*, 22nd, 259-262, **2003**.
  129. Samsonov, G. V., Paderno, Y. B. und Fomenko, V. S., *Sov. Powder Metall.*, 2, 449-454, **1963**.
  130. Zherlitsyn, S., Wolf, B., Lüthi, B., Lang, M., Hinze, P., Uhrig, E., Assmus, W., Ott, H., Young, D. und Fisk, Z., *Eur. Phys. J. B*, 22, 327-333, **2001**.
  131. Glushkov, V., Bogach, A., Gon'Kov, K., Demishev, S., Ivanov, V. Y., Kuznetsov, A., Samarin, N., Shitsevalova, N. Y., Flachbart, K. und Sluchanko, N., *J. Exp. Theor. Phys.*, 105, 132-134, **2007**.
  132. Hacker, H., Shimada, Y. und Chung, K., *Phys. Status Solidi A*, 4, 459-465, **1971**.
  133. Rhyee, J.-S., Kim, J., Cho, B., Lee, H., Kim, H. und Park, H. M., *Phys. Rev. B*, 74, 235114, **2006**.
  134. Gianno, K., Sologubenko, A., Ott, H., Bianchi, A. und Fisk, Z., *J. Phys. Condens. Matter.*, 15, 6739, **2003**.

- 
135. Semeno, A., Glushkov, V., Bogach, A., Sluchanko, N., Dukhnenko, A., Fillippov, V., Shitsevalova, N. Y. und Demishev, S., *Phys. Rev. B*, 79, 014423, **2009**.
136. Fisk, Z., Johnston, D., Cornut, B., Von Molnar, S., Oseroff, S. und Calvo, R., *J. Appl. Phys.*, 50, 1911-1913, **1979**.
137. Isikawa, Y., Bajaj, M., Kasaya, M., Tanaka, T. und Bannai, E., *Solid State Commun.*, 22, 573-576, **1977**.
138. Sidorov, V., Stepanov, N., Tsiok, O., Khvostantsev, L., Smirnov, I. und Korsukova, M., *Sov. Phys. Solid State*, 33, 720-723, **1991**.
139. Tarascon, J.-M., Etourneau, J., Dordor, P., Hagenmuller, P., Kasaya, M. und Coey, J., *J. Appl. Phys.*, 51, 574-577, **1980**.
140. Lee, H. J., Kim, M.-H., Park, S., Kim, H., Kim, J. und Cho, B., *Physica B: Condens. Matter.*, 378, 626-627, **2006**.
141. Sonber, J., Murthy, T. C., Subramanian, C., Hubli, R. und Suri, A., *Int. J. Refract. Met. H.*, 38, 67-72, **2013**.
142. Aivazov, M. I., Aleksandrovich, S. V. und Mkrtchyan, V. S., *Phys. Status Solidi A*, 62, 109-114, **1980**.
143. Blomberg, M., Merisalo, M., Korsukova, M. und Gurin, V., *J. Alloy. Compd.*, 217, 123-127, **1995**.
144. Tanaka, T., Bannai, E., Kawai, S., Isikawa, Y. und Kasaya, M., *J. Cryst. Growth*, 40, 125-128, **1977**.
145. Machida, K., Hata, H., Okuno, K., Adachi, G. und Shiokawa, J., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 41, 1425-1430, **1979**.





---

Murat Gürsoy  
Augasse 25  
63741 Aschaffenburg

### **Eidesstattliche Erklärung**

Hiermit erkläre ich an Eides Statt, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Aschaffenburg, den 13.05.2015

---

Unterschrift

---

Murat Gürsoy

Augasse 25

63741 Aschaffenburg

### **Erklärung**

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Aschaffenburg, den 13.05.2015

---

Unterschrift

---

## Lebenslauf

### Persönliche Daten

Name: Murat Gürsoy  
Anschrift: Augasse 25  
63741 Aschaffenburg  
Geburtsdatum: 26.03.1987  
Geburtsort: Aschaffenburg

### Schul- und akademische Ausbildung

10/2011 - 06/2015	Promotion, Arbeitskreis: Prof. Barbara Albert Technische Universität Darmstadt
04/2011 - 09/2011	Master-Thesis, Arbeitskreis: Prof. Barbara Albert Technische Universität Darmstadt
09/2009 - 03/2011	Master-Studium: Chemie Technische Universität Darmstadt
05/2009 - 08/2009	Bachelor-Thesis, Arbeitskreis: Prof. Barbara Albert Technische Universität Darmstadt
10/2006 - 05/2009	Bachelor-Studium: Chemie Technische Universität Darmstadt
09/1997 - 06/2006	Friedrich-Dessauer-Gymnasium, Aschaffenburg

### Tätigkeiten

10/2011 - 06/2015	Wissenschaftlicher Mitarbeiter Arbeitskreis: Prof. Barbara Albert Technische Universität Darmstadt
-------------------	--

Aschaffenburg, den 13.05.2015

---

Unterschrift